

Ueber  
den heilsamen Meeresschlamm an den Küsten  
der Insel Oesel,  
nebst Untersuchungen  
über die graue und gelbe Färbung in den  
Dolomiten und Kalksteinen  
der obern Silurischen Gesteingruppe Liv- und Ehistlands.

---

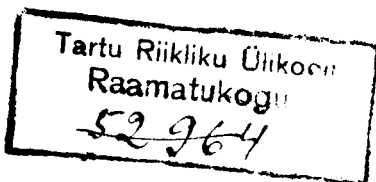
Eine Abhandlung,  
zur Erlangung der Magister-Würde

verfasst

von

**Adolph Goebel,**

Assistenten am chemischen Cabinet der Universität Dorpat.



DORPAT 1854.

Druck von Heinrich Laakmann.

**Seinem theuren Onkel,**

dem Herrn

**Dr. Gotthilf Wilh. Schwartz,**

Professor der Medicin an der Universität Leipzig  
und praktischem Arzte daselbst,

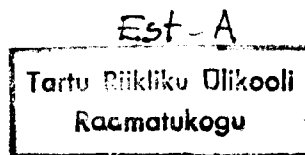
gewidmet

Der Druck ist gestattet und die gesetzliche Anzahl von Exemplaren der  
Censurbehörde einzureichen.

Dorpat, den 22. März 1854.

**Dr. F. Minding,**

d. Z. Decan der physiko-mathematischen Facultät.



vom Verfasser.

# I n h a l t.

	Seite
Einleitung . . . . .	1
I. Beschreibung der Schlammproben . . . . .	4
II. Analyse des Schlammes.	
Methode der Analyse . . . . .	10
Analyse des Untergrundes von Rootsiküll . . . . .	12
Analyse des Obergrundes von Rootsiküll . . . . .	17
Analyse des Schlammes der Grossen Wiek bei Arensburg	22
Analytische Zusammenstellung . . . . .	28
Bemerkungen . . . . .	36
III. Ueber die Schwefelverbindungen im Schlamme .	38
Amorpher Eisenkies . . . . .	40
Entstehung des Schwefelwasserstoffs und Eisenkieses im Schlamme . . . . .	51
Vergleichung der relativen Menge der Schwefelverbindungen und daraus sich ergebende Folgerungen . . . . .	55
IV. Resultate der Schlammanalysen . . . . .	62
Ergebnisse für die bei Schlammanalysen anzuwendende Me- thode . . . . .	67
V. Die früheren Analysen des Schlammes . . . . .	70
A. <i>Grindel's</i> Analyse . . . . .	71
B. <i>Trapp's</i> Analyse und <i>Eichwald's</i> Ansichten und Ver- fahrungsweise . . . . .	73
C. Analyse von Professor <i>Schmidt</i> . . . . .	80
D. Analyse von <i>Iwanow</i> . . . . .	83
VI. Beziehungen des Schlammwassers zum Seewasser.	86
VII. Die lokalen Verhältnisse des Schlammes und die des- sen Vorkommen begleitenden Erscheinungen.	90
VIII. Charakter und Bildung des Schlammes . . . . .	97
IX. Vergleichung des Schlammes mit Gebilden analo- ger Entstehung	
A. Parallele des Schlammes mit dem Tschernosem und Nilschlamm; der Schlamm in agronomischer Beziehung	101
B. Vergleichung mit dem Schlamm der Limane Südrusslands	109
X. Vergleichung der Schlammbestandtheile mit den Dolomitbestandtheilen . . . . .	117
Ueber das Bedingende der Färbung in den grauen und gelben Dolomiten und Kalksteinen der obern Silurischen Gesteinsgruppe Liv- und Ehstlands	127

**Der**

**heilsame Meeresschlamm**

**an den Küsten der Insel Oesel.**

## Einleitung.

**D**ie älteste Beschreibung und Untersuchung des Seeschlammes an den Küsten Oesel's, und zwar aus der tief ins Land eindringenden Bucht bei dem Gute Rootsiküll, im Kirchspiel Kielekond, an der Westküste der Insel, wurde von Grindel<sup>1)</sup>, in Folge eines Auftrages von Seiten der livländischen Medicinalverwaltung, ausgeführt, deren Aufmerksamkeit die heilsamen Erfolge des schon seit längerer Zeit zuerst von Bauern, dann von Personen gebildeter Stände benutzten Schlammes erregt hatten.

Man war lange der Meinung gewesen, dass der Seeschlamm zu Rootsiküll etwas dem Orte Eigenthümliches sei, obgleich Dr. Luce, geleitet durch die Wahrnehmung von Schlammablagerungen auch an andern Punkten der Küste, auf das allgemeine Vorkommen desselben in den Strandbuchten Oesel's bereits hingewiesen und, die Gleichartigkeit des am Strande bei Arensburg abgelagerten Schlammes mit dem von Rootsiküll voraussetzend, Badeanstalten in Arensburg errichtet hatte.

---

<sup>1)</sup> Journ. der pract. Heilkunde von C. W. Hufeland und E. Osann. Berlin, (1828) Bd. V, S. 26. Vergl. auch „Ostseeprovinzenblatt“ vom 10. März 1825, Beil. zu Nr. 10 und die Nr. 18.

Später beobachtete Hr. Dr. Normann<sup>1)</sup>, Ritterschaftsarzt auf Oesel, bei seinen häufigen Landfahrten die verschiedensten Punkte der Küste berührend, stets die Wiederholung derselben äussern physikalischen Verhältnisse in Bezug auf das Vorkommen von Schlammablagerungen, wie solche am Rootsiküll'schen Strande sich vorfanden. Er wies ferner die den Rootsiküll'schen Schlamm charakterisirenden Bestandtheile, — einen grossen Gehalt von Schwefelwasserstoff und Eisenoxyl — in dem Schlamme verschiedener, an der Nord-, Ost- und Südküste der Insel belegener Güter nach und sandte einige Proben Schlammes von Rootsiküll und von Arensburg an Prof. Engelhardt, welche Proben mein Vater einer chemischen Untersuchung unterwarf, als deren Resultat sich die völlige Identität beider Schlammarten hinsichtlich ihrer Bestandtheile herausstellte. Hierauf, so wie auf die von Engelhardt nachgewiesene Gleichartigkeit im lithologischen Charakter der Gesteine der Insel Oesel und auf die eigenen Beobachtungen gestützt, folgerte Dr. Normann die Gleichartigkeit und das allgemeine Vorkommen des an vielen Lokalitäten der Inselküste sich ablagernden Seeschlammes<sup>2)</sup>.

Im Jahre 1851 besuchte Herr Dr. Eichwald<sup>3)</sup> die Küste und die Inseln der Hapsaler Bucht, so wie die Insel Dagö, hauptsächlich um die im Seewasser und dem Küstenschlamm lebenden Infusorien zu studiren. Dabei würdigte er auch die näheren Vorkommnisse des Schlammes seiner Aufmerksamkeit und nahm eine Portion Seewasser und Schlamm

1) Dr. Normann, Bemerkungen über den Oesel'schen Schlamm, im „Inland“, 1840, Nr. 45 u. 46.

2) Ueber den in Folge dessen zwischen Dr. Normann und Dr. Zöpfel entstandenen Streit s. „Inland“, 1841, Nr. 4, 18 u. 32.

3) Dritter Nachtrag zur Infusorienkunde Russlands, von Dr. Eichwald, im Bulletin de la soc. Impér. d. natural. de Moscou, tom XXV (1852) p. 414.

nach St. Petersburg, um Beides einer Analyse zu unterwerfen, welche der Hr. Prof. Trapp übernahm und deren Resultate von Eichwald in seiner bereits angeführten Abhandlung mitgetheilt sind.

Endlich betrachtete Hr. Dr. Schrenk<sup>1)</sup>, in seiner lehrreichen Schilderung der obern silurischen Schichten unserer Provinzen, auch die lokalen Verhältnisse der Schlammablagerungen, deren Bildung er, in Uebereinstimmung mit Hrn. Prof. Schmidt, auf Grundlage zweier von dem Letztern ausgeführter Analysen, hinsichtlich der anorganischen Bestandtheile, zum Theil von den Dolomitbestandtheilen herzuleiten sich bewogen fühlt. Er sagt an dem angeführten Ort. S. 108, zum Schlusse: „Auch veranlasste ich Prof. Schmidt eine neue Analyse vorzunehmen, um die Zusammensetzung des reinen Schlammes an sich, gesondert von dem Untergrunde, den er bedeckt und mit welchem er gewöhnlich gemischt aufgeschöpft wird, so wie die dieses Untergrundes zu ermitteln, woraus die Vergleichung mit den Dolomitbestandtheilen mit einer viel grössern Sicherheit wird vorgenommen werden können.“

Hr. Prof. Schmidt schlug mir vor jene Analyse zu übernehmen und stellte mir zu diesem Zweck drei mit Schlamm gefüllte, wohlverkorkte und verbundene Bierflaschen zur Verfügung, die von Hrn. Dr. Friedländer, im Augustmonat 1852, an den betreffenden Orten (Arensburg und Rootsiküll) auf die angegebene Weise geschöpft und nach Dorpat gebracht waren.

Ich theile nun im Folgenden die ausgeführten Schlammanalysen mit, wobei ich bemerke, dass ich mich bei Ausfüh-

1) Alex. Gust. Schrenk, Uebersicht des obern silurischen Schichtensystems Liv- und Ebstlands, vornämlich ihrer Inselgruppe. Dorpat 1852. 8. Thl. 1, S. 101 ff.

rung derselben in zweifelhaften Fällen des gütigen Rathes meines verehrten Lehrers, des Hrn. Prof. Schmidt, zu erfreuen hatte. Wenn die Analysen, so wie die über die Bildung des Schlammes daran geknüpften Betrachtungen, die erwarteten Anforderungen nicht völlig befriedigen, so lag dies, hinsichtlich des ersten Punktes, theils in der geringen Menge verwendbaren Materiales (der am meisten Aufschluss gebende Schlamm der Arensbürger Wiek enthielt circa 93 Pct Wasser), welche zur möglichst ökonomischen Verwendung desselben nöthigte, ebendadurch aber sehr zeitraubend wurde, theils aber auch in dem Mangel einer brauchbaren Methode zu Schlammuntersuchungen; denn wir besitzen nur wenige Schlammanalysen und diese lassen, wie sämtliche Ackererden- und Bodenanalysen, meist noch viel zu wünschen übrig, mag man sie vom agronomischen, oder vom geologisch-chemischen Standpunkte aus betrachten. Daher war ich bemüht, zur möglichsten Vermeidung gewisser Uebelstände, bisweilen eigene Wege einzuschlagen, indem ich dabei stets die eigene Form und die Veränderungen, welche gewisse Bestandtheile des Schlammes, bei geänderter Methode, hinsichtlich ihrer Quantität und Qualität erlitten, im Auge hatte, welches Verfahren, wie ich glaube, nicht ohne Nutzen geblieben ist. Hinsichtlich des zweiten Punktes endlich, möge man berücksichtigen, dass ich die Lokalitäten nicht in Person besuchte.

## I. Beschreibung der Schlammproben.

Die mir zu Gebote stehenden drei Schlammproben waren:

- 1) Vom Untergrunde des Uferbodens in Rootsiküll, an der Stelle, von welcher gewöhnlich das Material zu Bädern hergenommen wird.

- 2) Von der oberflächlichen, unter dem Wasser befindlichen Schlammlage an derselben Stelle (Obergrund).

- 3) Von der Grossen Wiek bei Arensburg.

Durch das ruhige Stehen hatte sich in allen drei Flaschen eine  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Zoll hohe Schicht gelblich gefärbten Wassers über dem Schlamm abgeschieden. Dasselbe enthielt, bei dem Untergrunde, wenige Rudimente halbverwester Pflanzenreste. In dem des Obergrundes waren, ausser einigen auf dem Schlamm abgelagerten Pflanzenresten, mehrere einen halben Zoll lange, gelblich gefärbte Hüllen und Leiber von Dipterenlarven (*Culiciden*) suspendirt. In der Wasserschicht des Arensbürger Wiekenschlammes fanden sich ganz dieselben Culicidenlarven in reichlicher Anzahl vor.

Vor dem jedesmaligen Herausnehmen einer Portion Schlammes zur Analyse wurde daher die Flasche, behufs einer möglichst gleichförmigen Mengung des Flüssigen und Festen, wiederholt und längere Zeit geschüttelt. Bei allen drei Schlammproben schleuderte die Spannkraft des in der Flasche befindlichen Schwefelwasserstoffgases, beim Lüften der die umgekehrt gehaltene Flasche verschliessenden Blase, den Korkstöpsel, nebst einem Theile des Inhalts, in ein dazu bereit stehendes Gefäss mit Gewalt heraus, was vorzüglich die drei bis vier ersten Male mit besonderer Heftigkeit geschah.

Der Schlamm von Rootsiküll (Ober- und Untergrund) war von grauschwarzer Farbe, sandig-breiiger Consistenz, weich und feinsandig anzufühlen. Im lufttrockenen Zustande bildete er einen dunkelgrauen Sand; bei Zutritt der Luft bis zur Zerstörung der organischen Substanzen geglüht, erhielt er durch das gebildete Eisenoxyd eine rothbraune Farbe.

Der Schlamm der Grossen Wiek bot sich als eine schwärzlichgraue, ins Grüne ziehende, breiige, gallertartig zitternde Masse,

sehr schlüpfrig und weich anzufühlen dar, die beim Trocknen ausserordentlich, auf etwa  $\frac{1}{20}$  des Volums, zusammenschwand, wobei die Farbe heller wurde. Die einmal eingetrocknete Masse liess sich nur schwer zerdrücken und weichte, auch in heissem Wasser, nur sehr schwierig wieder auf. Beim Glühen an der Luft, hinterblieb ein durch Asche und Eisenoxyd nur wenig gefärbter, feiner Sand.

Alle drei Schlammarten waren durch einen bedeutenden Schwefelwasserstoffgeruch ausgezeichnet, der bei nicht sehr langem Stehen an der Luft sich verlor, worauf sie dann einen eigenthümlichen, nicht angenehmen, unreinen Thongeruch fortbehielten. Alle drei waren ferner von schwach bitterlich salzigem Geschmack und stark alkalischer Reaction.

Wurde der Schlamm in einem Glaszylinder mit vielem Wasser angerührt, so trennte er sich, je nach der spec. Schwere seiner Gemengtheile, der Arensburg'sche in zwei, der Rootsiküll'sche in drei deutlich von einander geschiedene Schichten.

Bei weitem die Hauptmasse des Schlammes vom Untergrunde, fast  $\frac{9}{10}$  des Ganzen, machte ein ziemlich feiner, dem Streusande ähnlicher, zum grössten Theil aus Quarz bestehender Sand aus, der schon dem blossen Auge eine Menge röthlicher und weisser Feldspathtrümmer, schwarzer Hornblende-Krystallfragmente, farbloser und gelblicher Glimmerblättchen, feine Muscheltrümmer und Kalksteinfragmente darbot. Einzelne der von krystallinischen oder sedimentären Gesteinen herrührenden Trümmer erreichten die Grösse einer Linse und sogar darüber. Nach Versteinerungen, etwa *Foraminiferen*, suchte ich mit der Loupe darin vergebens.

Die zweite dünne Schicht machte ein noch feinerer Sand derselben Art, gemengt mit einem dunkelgefärbten Thone

aus. Dieser zeigte sich, unter dem Mikroskop, grösstentheils aus reinen, farblosen Quarzkörnchen, die oft mit Eisenoxyd theilweise oder ganz bedeckt waren, ferner aus undurchsichtigen Gesteinfragmenten, die mit Säuren brausten, so wie endlich aus vielen schwarzen, amorphen Massentheilen, nebst der leichten, braunen, formlosen, gleich zu erwähnenden Materie, und einzelnen Kieselpanzern bestehend.

Die oberste, ziemlich voluminöse Schicht bestand hauptsächlich aus einer leichten, flockigen, bräunlichschwarzgrünen, organischen Masse, welche, — ein Vermoderungsprodukt von Thier- und Pflanzenleibern, — unter dem Mikroskop, sich völlig formlos zeigte und der ganzen Schlammmasse im Allgemeinen die dunkle Färbung ertheilen half, indem sie die einzelnen Trümmertheilen meist dicht umlagerte, so dass diese nur durch sorgfältiges Abspülen von ihr befreit werden konnten. Sie enthielt einzelne Rudimente von Wasserinsecten und Pflanzenparenchym, eine Menge Algensporen und Confervenfäden, desgleichen mehrere Diatomeen, hauptsächlich *Campylodiscus*- und *Navicula*-Arten beigemengt.

Der Schlamm des Obergrundes zeigte ganz denselben Charakter; nur nahm die leicht bewegliche, obere, eigentliche Schlammmasse, nebst der feinen Thonschicht, etwas mehr als zwei Drittel des Volums der ganzen Masse ein; auch waren einzelne gröbere, weniger zersetzte Pflanzenreste vorhanden, worunter einige feine, von einer weisslichen Kalkschicht überzogene Stengel mit quirlförmig gestellten Aesten als *Chara hispida* erkannt wurden, mehrere bis  $1\frac{1}{2}$  Zoll lange und 2 Linien breite, linealisch lanzettförmige, ganzrandige, zum Theil deutlich dreinervige Blattstücke aber höchst wahrscheinlich von *Zostera marina* herrührten. Kieselpanzer von Infusorien waren in weit grösserer Anzahl vorhanden und grösstentheils,



nebst einigen grösseren Räderthieren, in die formlose, flockige, dunkle Masse mehr oder weniger dicht eingebettet.

Der Schlamm der Arensburger Wiek endlich liess durch Schlämmen nur eine geringe Menge eines feinen Thones, mit Sand gemengt, als Bodensatz, welcher, ähnlich der zweiten Schicht des Obergrundes, unter dem Mikroskope, hauptsächlich aus eckigen, auf der Oberfläche einen muschelförmigen Bruch darbietenden Quarzkörnern, zum Theil mit Eisenoxyd imprägnirt, so wie aus den schon erwähnten amorphen, schwarzen, eine Molecularbewegung zeigenden Körnern (wahrscheinlich Eisenkies, wie es sich später herausstellen wird), und sehr häufigen Kieselpanzern bestand. Die Hauptmasse des Schlammes selbst zeigte sich nur aus den vorhin erwähnten formlosen, flockigen, organischen Resten bestehend, welche zahllose Kieselpanzer, neben Quarzkörnern und Algensporen, eingebettet enthielten. Desgleichen waren einige Räderthiere mit dünnem, an den Rändern gewimpertem Hautpanzer und gegliedertem Gabelschwanz, durch ihre Grösse vor den andern Organismen hervorragend, oft bis zur Unkenntlichkeit von jenen Verwesungsflocken eingehüllt. Die Menge mikroskopischer Organismen betrug, wie sie sich auf dem Gesichtsfelde des Mikroskopes darbot, etwa 35 bis 45 Vol.procente der ganzen Masse. Ein grosser Theil dieser Organismen wurde beim Glühen des Schlammes völlig zerstört, nach welcher Operation neben den Quarzkörnchen, die jetzt in weit reichlicherer Menge mit gelbrothem Eisenoxyd bedeckt waren als vorher, nur noch die farblosen, durch ihren mannigfaltigen, regelmässigen, feinen und zierlichen Bau charakterisirten Kieselpanzer sichtbar waren. Diese Kieselpanzer hielten ein längeres Sieden mit Salzsäure oder concentrirter Sodalösung aus, ohne davon angegriffen zu werden.

Es kann nicht meine Absicht sein mich auf eine Beschreibung und Aufzählung der beobachteten Formen einzulassen, da dieses einestheils dem Zweck der Arbeit ferne liegt, anderntheils die Benennungen und die Klassification dieser Thiere bedeutend an Werth und Wahrheit verloren haben, seitdem wir, hauptsächlich durch Stein's<sup>1)</sup> geistvolle Beobachtungen, wissen, dass viele dieser Formen nicht als individuelle, sondern als Umwandlungs-, Ammen- und Uebergangszustände (Acineten-Formen) zu betrachten sind. Auch hat Dr. Eichwald<sup>2)</sup> jene mikroskopischen Organismen bereits zum Gegenstande eines ausführlichen Studiums gemacht. Er zählt in dem Meeresschlamm und dem Seewasser der Hapsaler Bucht 161 verschiedene Species, auf 77 Gattungen vertheilt, meistens kieselpanzeriger Diatomeen auf. Die Anzahl der Gattungen und Arten in den von mir untersuchten Proben war verhältnissmässig gering; sie wurde, besonders in dem Wiekenschlamm, durch die Menge der Individuen ersetzt. In dem Schlamm beider Oertlichkeiten prädominirten die Gattungen *Navicula* und *Campylo-discus* dermassen, dass sie allein fast die Hälfte der vorhandenen Infusorienmasse ausmachten. Nächstdem waren die Gattungen *Ceratoneis*, *Stauroneis*, *Euplotes* und *Cocconeis* am stärksten vertreten.

---

1) Untersuchungen über die Entwicklung der Infusorien in Wiegmann's Archiv f. Naturgesch. 1849 Bd. I, S. 92., so wie auch in der Zeitschrift für wissenschaftl. Zoologie von Siebold und Kolliker. Bd. III. S. 475. (1852.)

2) Dritter Nachtrag zur Infusorienkunde Russlands, a. a. O.

## II. Analyse des Schlammes.

### Methode der Analyse.

Was diese betrifft, so ist sie im Verlauf der Arbeit selbst angegeben und es möge hier nur die bei allen drei Schlammarten sich gleichbleibende Art der Bestimmung des Schwefel-, Kohlensäure- und Ammoniakgehaltes in kurzen Worten besprochen werden.

Um den Gehalt des an der Luft, durch die beständige Zersetzung von im Schlamm vorhandenen Einfach-Schwefelmetallen, sich stets entwickelnden Schwefelwasserstoffgases quantitativ möglichst genau kennen zu lernen, wurde ein doppeltes Verfahren angewendet, indem 1) die Menge des Schwefelwasserstoffgases direct, und 2) die Gesamtmenge alles im Schlamm vorhandenen Schwefels, durch oxydirende Mittel, als Schwefelsäure bestimmt wurde. Die Differenz der letztern Quantität und der bei der Analyse als schwefelsaure Salze gefundenen Schwefelsäure ergab das Aequivalent des als Schwefelmetall vorhanden gewesenen Schwefels.

Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffgases und der Kohlensäure geschah durch Zersetzen einer grössern Portion des Schlammes in einer hohen, tubulirten, schmalen, etwa 3 Pfund Wasser fassenden Helmretorte, mittelst mässig verdünnter Schwefel- oder Salzsäure<sup>1)</sup>, über der Bereziliuslampe und Leiten der freigewordenen Gase durch ein System mittelst Glas- und Kautschuckröhren mit einander verbundener, schmaler, hoher Glasballons, deren erster

1) Letztere war vorzuziehen, da die Zersetzung vollständiger und rascher erfolgte und die Gasentwicklung sich leichter reguliren liess, während bei Anwendung von Schwefelsäure ein heftiges Stossen der Flüssigkeit nicht zu vermeiden war.

leer war, der zweite und dritte eine Lösung von arseniger Säure in Salzsäure<sup>1)</sup>, der vierte und fünfte eine gesättigte, mit etwas Ammoniak versetzte Aetzbarytlösung enthielten. Der fünfte Ballon stand durch ein gefülltes Choralciumrohr mit einem Liebig'schen, concentrirte Kalilösung enthaltendem Kugelapparate in Verbindung, der seinerseits, durch ein mit Aetzkalkstücken gefülltes Rohr, mit einer zweiten Choralciumröhre communicirte. Die Verbindung durch Röhren war der Art, dass die entwickelten Gase durch alle Flüssigkeiten und Röhren streichen mussten. Ferner ging durch den Kork im Tubulus der Helmretorte ein Trichterrohr zum Eingiessen der Salzsäure unter das Niveau des Schlammes. Die Mündung des Trichterhalses dieser Röhre war, nach dem Eingiessen der Säure, mit einem feinen Kork fest verschlossen, der erst beim Aufhören der Operation gelüftet wurde. Auch wurde, durch eine im zweiten Ballon angebrachte, dünne, unter das Niveau der Flüssigkeit hinabgehende Sicherheitsröhre, das Zurücksteigen der Flüssigkeiten bei Beendigung der Operation gänzlich vermieden. Dass ich mich endlich, vor dem jedesmaligen Beginne des Versuchs, von dem luftdichten Verschluss des ganzen Apparats, dessen vorragende Korkentheile zum Ueberfluss mit angeschmolzener Guttapercha bedeckt waren, sorgfältig überzeugte, bedarf kaum der Erwähnung. Nach Beendigung der Operation, wurde, unter Lüftung des Korks der Trichteröhre und Verschliessung der Oeffnung der Sicherheitsröhre durch etwas Wachs, mittelst des Aspirators oder des Mundes, ein den ungefüllten Raum des Apparates mehrfach übertreffender Luftstrom durchgesaugt.

1) Ein drittes Gefäss mit  $\text{AsCl}_3$  zeigte sich völlig überflüssig, da bereits im zweiten die letzten Spuren  $\text{SH}$  absorbirt wurden. Ebenso erhielt in einigen Fällen der KOpparat nebst dem KOrohr nicht die mindeste Gewichtszunahme.

Der kohlensaure Baryt wurde, unter Abschluss der Luft, möglichst rasch filtrirt und, nach dem Trocknen, geglüht; war an den Wänden und Mündungen der Glasröhren ein mechanisch nicht zu entfernender Ueberzug geblieben, so wurde derselbe durch verdünnte Salzsäure abgespült und aus dieser Lösung, durch Schwefelsäure, der Baryt bestimmt. Das Schwefelarsen wurde auf einem bei 100° getrocknetem und gewogenen Filter gesammelt und im Luftbade bei 110° getrocknet.

Zur Bestimmung des im Schlamm enthaltenen Ammoniaks, so wie zur Bestimmung des gesammten Schwefelgehaltes (S-metalle, S der organischen Substanzen, SO<sub>3</sub> an Basen gebunden), wurde eine Portion des frischen Schlammes, circa 30 Grammen, in einer kleinen Retorte, mit concentrirter Natronlauge, die völlig frei von SO<sub>3</sub> war, erhitzt, das Ammoniak durch Salzsäure im Will-Varrentrapp'schen Apparate condensirt und als NH<sub>4</sub>PtCl<sub>3</sub> bestimmt. Der Retorteninhalt in der Platinschale, mit einer etwa dem Fünffachen des Natrons entsprechenden Quantität reinen schwefelsäurefreien Salpeters eingedampft, bis zur völligen Zerstörung der organischen Substanzen geglüht, wurde mit etwas Salzsäure und heissem Wasser aufgenommen und, zur Abscheidung von in Flocken sich reichlich ausscheidender Kieselerde, abermals zur Trockne eingedampft. Das Filtrat der nun mit verdünnter CIII und Wasser ausgezogenen Masse wurde mit Chlorbaryum gefällt.

Es waren die hier geschilderten Operationen (SH- und NH<sub>3</sub>-bestimmung) stets die ersten, welche nach Oeffnung der den Schlamm enthaltenden Flaschen ausgeführt wurden.

### Analyse des Untergrundes von Rootsiküll.

I. 41,4109 Grammen frischen Schlammes verloren, in der Platinschale bei 110° C. bis zu nicht mehr erfolgreicher Gewichts-

abnahme getrocknet und über Schwefelsäure unter der Glocke erkaltet, 18,435 gr. H<sub>2</sub>O. Bis zu völliger Zerstörung der organischen Substanzen geglüht, gingen 0,664 gr. weg.

II. 93,349 gr. frischen Schlammes gaben, bei 120° C., 36,948 gr. H<sub>2</sub>O. Die rückständigen 56,401 gr. gaben, mit heissem Wasser völlig erschöpft, an dieses 0,343 gr. bei 110° trockener Salze und in Wasser löslicher organ. Substanzen ab. Nach dem abermaligen Trocknen und Zurücklassen eines geringen, dem Filter fest adhärenden Theiles, 0,369 gr. betragend, gaben 55,689 gr. der bei 120° trockenen, mit H<sub>2</sub>O ausgezogenen Masse, an der Luft bis zu völliger Zerstörung der organ. Substanz gelinde geglüht, 53,889 gr. feuerbeständiger Substanz (die zur Bestimmung der in CIII löslichen Substanzen verwendet wurde).

	I.	II.	Mittel.
Wasser . . . . .	43,985	39,580	41,778
Organ. u. flüchtige Subst.	1,585	2,089	1,837
Feuerbeständige Substanz	54,440	58,331	56,385
	100,000	100,000	100,000

### Schwefelwasserstoff-, Kohlensäure-, Schwefel- und Ammoniakbestimmung.

491,32 gr. Schlamm im obenbeschriebenen Apparate mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, gaben 0,1183 gr. AsS<sub>3</sub>, ferner 0,6471 gr. CO<sub>2</sub> als Gewichtszunahme des KOapparats und KOrohrs; ferner 4,487 gr. geglühten BaO, CO<sub>2</sub>, 0,2452 gr. BaO, SO<sub>3</sub>.

137,93 gr. frischen Schlammes, mit concentrirter Natronlösung erhitzt, gaben

0,2319 NH<sub>4</sub>PtCl<sub>3</sub>

1,2035 BaO, SO<sub>3</sub> (Gesamtschwefelbestimmung).

Der nach der Behandlung mit NaO, Salpeter und verdünnter CIII zurückgebliebene unlösliche, fast glänzend weisse, sandige Rückstand zeigte sich unter der Loupe aus reinen, farblosen Quarzkörnern, untermischt mit einzelnen, rein sammet-schwarzen Hornblendekrystallfragmenten, röthlichen Feldspath-krystallen und metallglänzenden Glimmerblättchen bestehend und gewährte, wegen der reinen sich darbietenden Farben, einen schönen Anblick.

*Bestimmung der in Wasser löslichen Substanzen.*

Die aus 56,401 gr. bei 120° trockenen Schlammes, durch völliges Erschöpfen erst mit kaltem, dann mit heissem Wasser, erhaltenen 0,343 gr. fester Substanz, in der Platinschale mit darübergedecktem Uhrglase schwach geglüht, an welchem sich im Anfange Spuren von Salmiak condensirten, gaben 0,2487 gr. Kohle + Salze; dieselben, mit siedendem Wasser und verdünnter NO<sub>3</sub> (wobei Aufbrausen) ausgezogen, liessen 0,0439 gr. Kohle, die auf dem Platinblech vollständig, mit Zurücklassung kaum wägbarer Spuren von SiO<sub>3</sub>, verbrannte.

Die saure Lösung gab, mit AgO, NO<sub>3</sub>, 0,2435 AgCl. Nach Entfernung des überschüssigen Silbers und Verjagung der NO<sub>3</sub> durch schwaches Glühen, Wiederaufnehmen des Rückstandes in etwas verdünnter CIII, wurde die Schwefelsäure durch Barytwasser aus der sauren Lösung gefällt, 0,1160 BaO, SO<sub>3</sub>.

Das saure Filtrat, zur Trockne verdampft, löste sich vollkommen wieder in wenig HO und Zusatz eines Tropfens CIII.

Mit überschüssigem Barytwasser wurden dann die Magnesia und das Eisen gefällt, der noch feuchte ausgewaschene Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure gelöst und, nach der Trennung von etwas zurückgebliebenem BaO, SO<sub>3</sub>, im Filtrat

das Eisenoxyd durch Ammoniak und darauf die Magnesia durch phosphorsaures Natron gefällt: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,002

2 MgO, PO<sub>3</sub> 0,0741.

In der von der MgO und dem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> befreiten Flüssigkeit wurden CaO und BaO gemeinschaftlich durch NH<sub>4</sub>O, CO<sub>2</sub> unter Hinzusetzung von etwas NH<sub>3</sub> gefällt, die heiss abfiltrirten Carbonate in CIII gelöst, wo, nach Entfernung des BaO durch SO<sub>3</sub>, der CaO durch oxalsaures Ammoniak gefällt und in schwefelsauren Kalk verwandelt wurde: 0,0733 CaO, SO<sub>3</sub>.

In der von dem CaO und BaOcarbonat abfiltrirten Flüssigkeit wurden die Alkalien, nach der Uebersättigung mit CIII etc., in der gewöhnlichen Weise bestimmt.

0,0701 KCl + NaCl, woraus

Chlorplatinkalium 0,0822 =  $\begin{cases} \text{KCl } 0,0251 \\ \text{NaCl } 0,045. \end{cases}$

*Bestimmung der in Salzsäure löslichen Substanzen.*

53,889 gr. Schlamm, der bereits mit siedendem Wasser behandelt und geglüht worden war, gaben, mit verdünnter Salzsäure erschöpft, durch Eindampfen des Filtrats, 0,0603 SiO<sub>3</sub>. Der aus der sauren Lösung durch Ammoniak erhaltene Niederschlag betrug, nach wiederholter Lösung und Fällung, 1,0192 gr., wovon 0,9905 gr. durch längeres Kochen in Salzsäure gelöst, mit Weinsäure und Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt, nach 18stündigem Stehen, einen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia gaben. Im Filtrate hiervon wurde durch Schwefelammonium das Eisen gefällt und das gebildete Schwefeleisen durch Salpetersäure oxydirt.

0,0238 2 MgO, PO<sub>3</sub>

0,3555 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Die nach Entfernung des Eisens vom Schwefelwasserstoff

und Schwefel befreite, concentrirte Flüssigkeit, zur Bestimmung der noch übrigen Phosphorsäure, mit 2 Tropfen  $MgO$ ,  $SO_3$  und etwas Ammoniak versetzt, gab erst nach 2 Tagen einen krystallinischen Niederschlag:  $0,0027 \text{ 2 } MgO, PO_3$ .

Die directe Bestimmung der Thonerde im Filtrat hiervon unterblieb.

In der vom Ammoniakniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit wurde, nach Bestimmung des Kalks durch oxals. Ammoniak und Schwefelsäure, nach Verjagung der Ammoniaksalze durch Eindampfen und Glühen, die Schwefelsäure durch  $BaCl$  gefällt:

$0,9462 \text{ CaO, } SO_3$

$0,1372 \text{ BaO, } SO_3$ .

In der rückständigen concentrirten Flüssigkeit wurden die Magnesia und Alkalien durch Behandlung mit Barytwasser auf die bekannte Weise bestimmt:

$0,2008 \text{ 2 } MgO, PO_3$

$0,1435 \text{ KCl + NaCl, woraus}$

$0,3219 \text{ Chlorplatinkalium } \begin{cases} 0,0983 \text{ KCl} \\ 0,045 \text{ NaCl.} \end{cases}$

#### *Bestimmung der in Salzsäure unlöslichen Substanzen.*

$22,8119 \text{ gr.}$  geglühten und mit Salzsäure ausgezogenen Schlammes liessen, beim Verdunsten des salzsauren Auszuges,  $0,0077 \text{ SiO}_3$ . Der in Salzsäure unlösliche Rückstand, nach völligem Auswaschen mit concentrirter Sodalösung in der Siedhitze behandelt, gab die an die löslichen Basen gebunden gewesene Kieselerde  $= 0,3573 \text{ gr.}$  Von diesem geglühten, mit Salzsäure und kohlensaurem Natron behandelten und völlig ausgewaschenen Schlamm wurden 2 Portionen in gewöhnlicher Weise analysirt.

a)  $3,907 \text{ gr.}$ , mit kohlensaurem Natronkali aufgeschlos-

sen, gaben  $3,5685 \text{ Kieselerde,}$

$0,0263 \text{ Eisenoxyd,}$

$0,2171 \text{ Thonerde,}$

$0,0408 \text{ schwefelsauren Kalk,}$

$0,0284 \text{ phosphorsauren Magnesia.}$

b)  $1,207 \text{ gr.}$  mit alkalifreiem<sup>1)</sup> Fluorcalcium und concentrirter Schwefelsäure aufgeschlossen, gaben  $0,058 \text{ KCl + NaCl,}$

woraus  $0,120 \text{ KPtCl}_3 \begin{cases} 0,03666 \text{ Chlorkalium} \\ 0,02134 \text{ Chlornatrium.} \end{cases}$

#### **Analyse des Obergrundes von Rootsiküll.**

I.  $34,795 \text{ gr.}$  Schlamm hinterliessen  $9,358$  bei  $110^\circ$  trockenen Rückstandes. Um bei der Bestimmung der organischen Substanzen einen ungleichen Verlust durch Wechselersetzung der im Schlamme befindlichen Substanzen möglichst zu vermeiden, wurde dieser Rückstand mit sehr verdünnter Schwefelsäure zu einem Brei angerührt, im Wasserbade erhitzt, darauf mit kohlensaurem Natron gesättigt, bei  $110^\circ$  getrocknet, gewogen und dann geglüht; er gab  $1,141$  Gewichtsverlust an organischen und flüchtigen Bestandtheilen. (Die geglühte Masse wurde zur Phosphorsäurebestimmung verwendet.)

II.  $33 \text{ gr.}$  Schlamm liessen  $8,3909$  bei  $110^\circ$  trockener Substanz; geglüht blieben  $7,483 \text{ gr.}$  (die zur Analyse verwendet wurden).

III.  $28,747 \text{ gr.}$  Schlamm gaben  $7,446 \text{ gr.}$  bei  $110^\circ$  trockener Masse, welche, wie bei I. mit verdünnter  $SO_3$  und Sodalösung behandelt, beim Glühen  $0,775 \text{ gr.}$  organ. Substanz verlor; (die geglühte Masse wurde zur  $PO_3$ -Bestimmung verwendet).

<sup>1)</sup> Eine eigens deshalb angestellte Vorprüfung mit  $12,5 \text{ gr.}$  Flusspath erwies die gänzliche Abwesenheit von Alkalien in demselben.

	I.	II.	III.	Mittel.
Wasser . . . . .	73,106	74,573	74,098	73,926
Bei 100° trockene Subst.	26,894	25,427	25,902	26,074
Organ. u. flüchtige Subst.	3,270	2,751	2,696	2,905
Anorgan. Substanz . .	23,624	22,680	23,206	23,169

*Schwefelwasserstoff- und Kohlensäurebestimmung.*

I. 155,6 gr. frischen Schlammes gaben, im oben beschriebenen Apparate mit Salzsäure erhitzt:

0,0625 Schwefelarsen,  
1,974 kohlensauen Baryt,  
0,297 Kohlensäure als Gewichtszunahme des  
Kaliapparates und Kalirohrs.

II. 274,95 gr. frischen Schlammes gaben, auf dieselbe Weise, 0,086 Schwefelarsen, 0,0337 BaO,SO<sub>3</sub>, durch Oxydation von etwas AsS<sub>3</sub> mittelst Königswasser <sup>1)</sup>.

2,112 BaO, CO<sub>2</sub>,  
0,5816 CO<sub>2</sub> als Zunahme des KO-Apparates  
und KO-Rohrs.

In 100 Theilen Schlamm:

	I.	II.	Mittel.
Si	0,0166	0,0147	0,0156
CO	0,4740	0,3830	0,4285

*Bestimmung von Ammoniak, Chlor, Phosphorsäure und des gesammten Schwefelgehalts.*

55,65 gr. fr. Schlammes gaben, mit NaO-Hydrat erhitzt, 0,1775 PtNH<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>; darauf mit Salpeter behandelt u. s. w. 0,7885 BaO, SO<sub>3</sub> (Gesamtschwefelbestimmung).

<sup>1)</sup> Es war bei Beendigung des Versuchs etwas Flüssigkeit aus der ersten AsCl<sub>3</sub> haltenden Waschflasche in die leere Vorlage zurückgestiegen; das hier mit übergerissene AsS<sub>3</sub> wurde daher, nebst Spuren von Unreinigkeiten, filtrirt und wie angegeben bestimmt.

I. 38,10 gr. frischen Schlammes, mit verdünnter Salpetersäure und Wasser ausgezogen, gaben 0,305 AgCl.

II. 24,881 gr. frischen Schlammes gaben 0,220 AgCl und, nach Entfernung des Silbers aus der Flüssigkeit, 0,2603 BaO, SO<sub>3</sub>.

III. 17,12 gr. frischen Schlammes gaben 0,1502 schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen Schlamm:

	I.	II.	III.	Mittel.
Chlor . .	0,1979	0,2185		0,2082
Schwefelsäure		0,3591	0,3011	0,3300

Diese so differirenden Mengen von Schwefelsäure sind, wie sich aus der Folge ergibt, bei Weitem zu gross und dürfen daher nicht benutzt werden. Ihre grosse Quantität erklärt sich durch Oxydation eines bedeutenden Theils der Schwefelverbindungen durch Einwirkung der verdünnten Salpetersäure, die noch durch Beihülfe der Zeit begünstigt werden musste, indem die organischen Substanzen des Schlammes, bei Begiessung mit jener Säure etwas anschwellen und dann, auf das Filter gebracht, dasselbe dermassen verstopften, dass es zum Mindesten 4 bis 6 Tage und länger bedurfte, ehe die Masse filtrirt und ausgewaschen war; dabei verlor sie ihre braunschwarze Farbe und nahm noch im nassen Zustande eine hellgelblichgraue an.

Zur Bestimmung des Phosphorsäuregehalts, wurde der geglühte Rückstand von 34,795 gr. Schlamm mit concentrirter Salpetersäure in der Wärme ausgezogen, durch Zusatz von molybdänsaurem Ammoniak die Phosphorsäure ausgefällt, die Flüssigkeit concentrirt, der gelbe Niederschlag nach dem Auswaschen mit verdünnter Salpetersäure in Ammoniak gelöst; diese Lösung, durch Salzsäure fast neutralisirt und

die Phosphorsäure mittelst schwefelsaurer Magnesia gefällt, gab 0.0176 2 MgO, PO<sub>5</sub>.

Der geglühte Rückstand von 28.717 gr. fr. Schlammes gab auf dieselbe Weise 0.0126 2 MgO, PO<sub>5</sub>.

*Bestimmung der in Salzsäure löslichen Substanzen.*

I. 7.483 gr. geglühten Schlammes (aeq. 33.0 gr. frischen, siehe Wasserbestimmung II.), mit verdünnter Salzsäure in der Wärme erschöpft, liessen durch Verdampfen und Wiederlösen des Auszuges 0.0492 gr. Kieselerde.

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand wog bei 410° C. 6.80 gr. und gab an siedende Sodalösung 0.262 gr. Kieselerde. Die Salzsäurelösung mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag nach dem Auswaschen gelöst und wieder gefällt, gab:

0.3915 geglühten Ammoniakniederschlag; davon gaben

0.3795 desselben, mit zweifach schwefelsaurem Kali durch mehrstündiges Schmelzen aufgeschlossen:

0.0635 Thonerde.

0.3143 Eisenoxyd.

Das Filtrat vom Ammoniakniederschlage gab, nach dem Eindampfen, Neutralisiren etc. 0.2297 schwefelsauren Kalk.

0.0917 schwefelsauren Baryt,

0.0104 phosphorsaure Magnesia.

0.1817 Platinchloridkalium.

Die Gesamtmenge der Chloralkalien war zu wiegen vergessen worden.

II. 155.6 gr. frischen Obergrundes wurden mit Salzsäure gekocht, das klare, orangefarbene Filtrat im Wasserbade abgedampft, wobei sich die in reichlicher Menge gelösten organischen Substanzen, unter Schwärzung und Ausstossung eines starken Geruchs nach salicyliger Säure

zersetzten. Die dunkle Masse, mit Wasser in einen kleinen Glasballon gegeben, wurde mit Chlorgas in der Wärme behandelt; es gelang zwar nicht die organischen Substanzen dadurch völlig zu zerstören, doch wurden sie dadurch so modificirt, dass sie im Gange der Analyse nicht die mindeste Störung hervorbrachten. Nach mehrstündigem Durchleiten des Chlorgases, liess die hellbräunliche, klare Flüssigkeit, zur Trockne eingedampft, mit etwas Salzsäure und Wasser wieder aufgenommen, eine dunkelbraune, in siedender Salzsäure unlösliche, nach dem Glühen 0.02677 wiegende Masse zurück; 0.026 gr. davon mit zweifach schwefelsaurem Kali aufgeschlossen, gaben 0.0112 Kieselerde,

0.0153 Eisenoxyd.

In der salzsauren Lösung wurde das Eisen durch Ammoniak fast vollständig gefällt, denn Schwefelammonium brachte im Filtrat kaum eine Färbung hervor. Der Ammoniakniederschlag gelöst, abermals gefällt, betrug geglüht 1.4307 gr., wovon 1.058 gr. durch mehrstündiges Sieden in Salpetersalzsäure gelöst, 0.912 Eisenoxyd, und

0.181 Thonerde gaben.

Das Filtrat vom Ammoniakniederschlage ergab:

1.3786 schwefelsauren Kalk,

0.2623 schwefelsauren Baryt,

0.230 phosphorsaure Magnesia.

Diese drei Niederschläge waren im frischen und trockenen Zustande durch organische Substanz mehr oder weniger braun gefärbt, welche Färbung indess beim Glühen vollständig verschwand, so dass sie die reine, weisse Farbe zeigten; an heisse Salzsäure gaben sie, ausser dem BaO, SO<sub>3</sub>, der davon eine Spur enthielt, kein Eisen ab.

0.6029 NaCl + KCl, woraus

0,4535 Platinchloridkalium  $\left\{ \begin{array}{l} 0,1386 \text{ Chlorkalium,} \\ 0,4643 \text{ Chlornatrium.} \end{array} \right.$

Der mit Salzsäure ausgezogene, bei  $110^{\circ}$  C. getrocknete Rückstand des Schlammes betrug 35,832 gr. Davon wurden 35,716 gr. mit kohlensaurer Natronlösung ausgekocht; Salzsäure schied in dem braungefärbten Auszuge, ausser gallertartiger Kieselsäure, eine reichliche Menge hellbrauner, flockiger Modersäuren (Humus) aus, die beim Trocknen des Niederschlages schwarz und beim Glühen desselben völlig zerstört wurden: 0,8980 geglühte  $\text{SiO}_2$ .

Der in Salzsäure und kohlensaurem Natron unlösliche Theil des Schlammes wurde, da eine gleiche Zusammensetzung mit dem des Untergrundes vorauszusetzen war, bis auf die Bestimmung der Alkalien nicht weiter analysirt; dem bewaffneten Auge stellte er sich als feiner und fast reiner Quarzsand dar, untermischt mit Kieselpanzern und Trümmern von Mineralien, welche die Gemengtheile granitischer Gesteine auszumachen pflegen, wie dies bereits früher beschrieben wurde.

1,377 des mit  $\text{CHI}$  ausgezogenen und dann geglühten Schlammes gaben, mit  $\text{CaF}$  und concentr.  $\text{SO}_3$  behandelt, 0,0693  $\text{KCl} + \text{NaCl}$ , woraus

0,106  $\text{KPtCl}_3$   $\left\{ \begin{array}{l} 0,0324 \text{ Chlorkalium,} \\ 0,0369 \text{ Chlornatrium.} \end{array} \right.$

#### Analyse des Schlammes der Grossen Wick, bei Arensburg.

I. 12,341 gr. frischen Schlammes gaben bei  $110^{\circ}$  C. 11,340 Wasser. Der Rückstand, wie früher mit verdünnter Schwefelsäure und kohlensaurem Kali behandelt, gab, nach dem Glühen, 0,681 feuerbeständige anorganische Substanz.

II. 21,921 gr. frischen Schlammes gaben bei  $110^{\circ}$

1,420 feste Substanz. Diese, mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, dann mit Barytwasser behufs leichter Verkohlung neutralisirt, gab 0,90 feuerbeständigen Rückstand.

III. 39,560 gr. fr. Schlammes liessen bei  $110^{\circ}$  3,2065 feste Substanz. Diese, mit verdünnter Schwefelsäure und Barytwasser behandelt, gab 1,4245 Gewichtsverlust.

In 100 Theilen Schlamm:

	I.	II.	III.	Mittel.
Wasser . . . . .	91,890	93,523	91,890	92,434
Bei $110^{\circ}$ trockene Subst.	8,111	6,477	8,110	7,566
Organ. u. flüchtige Subst.	2,593	2,372	3,600	2,855
Feuerbeständ. Rückstand	5,518	4,105	4,510	4,711

#### Bestimmung von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Schwefelsäure, Chlor, Phosphorsäure und des Gesamtschwefelgehalts.

I. 149,75 gr. fr. Schlammes gaben, mit Salzsäure gekocht, 0,0215 Schwefelarsen und 1,2525 kohlensauen Baryt. Der  $\text{KO}$ -Apparat hatte fast Nichts absorbirt; er hatte um 0,019 gr. abgenommen, das  $\text{KO}$ -Rohr um 0,017 gr. zugenommen. Die zweite Waschflasche mit Arsenchlorür, so wie die zweite Flasche mit Barytwasser, waren vollkommen klar geblieben; Alles war schon in der ersten absorbirt.

II. 132,1 gr. frischen Schlammes gaben, mit  $\text{CHI}$  gekocht, 0,012 Schwefelarsen und 0,7980  $\text{BaO}$ ,  $\text{CO}_2$ . Auch hier war in der ersten Flasche mit  $\text{AsCl}_3$  und in der ersten mit  $\text{BaO}$ -Wasser bereits Alles absorbirt; das  $\text{KO}$ -Rohr hatte um ebensoviel zugenommen als die Abnahme des Kaliapparates betrug.

In 100 Theilen Schlamm:

	I.	II.	Mittel.
Kohlensäure . . . .	0,1867	0,1349	0,1608
Schwefelwasserstoff .	0,00595	0,00377	0,00486



28,104 gr. frischen Schlammes, mit Natron und Salpeter geschmolzen u. s. w., gaben 0,3332 gr. schwefelsauren Baryt. (Gesamtschwefelgehalt).

37,83 gr. frischen Schlammes, mit Natron erhitzt, gaben 0,108 Platinammoniumchlorid.

32,886 gr. frischen Schlammes, mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen, gaben 0,219 Chlorsilber. (Da die Flüssigkeit drei Tage lang meist in gelinder Wärme stand, so hatte sich das Chlorsilber, wahrscheinlich durch Vermittelung der gelösten organischen Substanzen, nicht völlig gesetzt; die Flüssigkeit ging daher auch bei doppeltem Filtriren trübe durchs Filter.)

28,910 gr. frischen Schlammes gaben 0,218 Chlorsilber (die Flüssigkeit stand in der Kälte und war vollkommen klar).

Die geglühten Rückstände von der Wasserbestimmung I. und II., zusammen 33,262 gr. frischen Schlammes entsprechend, gaben durch Behandlung mit Salpetersäure und molybdänsaurem Ammoniak 0,0042 phosphorsaure Magnesia.

I. Die salzsaure Lösung von 149,75 gr. fr. Schlammes (von der SH- und CO<sub>2</sub>-Bestimmung I.) gab, mit BaCl, einen durch organische Substanz dunkelgefärbten, beim Glühen blendend weiss werdenden Niederschlag von 0,250 schwefelsaurem Baryt.

II. 59,96 gr. fr. Schlammes gaben, in dem salzsauren Auszuge, 0,1237 BaO, SO<sub>3</sub>.

#### *Bestimmung der in Salzsäure löslichen Substanzen.*

Zwei zu gleicher Zeit mit dem salzsauren Auszuge von 132,1 gr. (von der SH- und CO<sub>2</sub>-Bestimmung II.) und 59,96 gr. Schlamm (von der SO<sub>3</sub>-Bestimmung II.) angestellte Analysen wurden, wegen eines nicht vorherzusehenden Umstandes,

nur zum Theil vollführt. Um nämlich im Verlauf der Untersuchung mit der in Menge löslichen organischen Substanz Nichts zu thun zu haben, wurden die salzsauren Auszüge in der Platinschale eingedampft, mit überschüssigem Barytwasser im Wasserbade eingetrocknet <sup>1)</sup> und bis zu völliger Zerstörung der organischen Substanzen an der Luft scharf geglüht. Die geglühte Masse wurde mit siedendem Wasser ausgezogen. Im unlöslichen Rückstande mussten, nach der Voraussetzung, die sämtliche Eisenoxyd- und Thonerdemenge, nebst einem Theil des Kalks und der Magnesia, vorhanden sein, im wässrigen Auszuge aber sämtliche Alkalien, nebst dem übrigen Theile des CaO und der MgO. Es fand sich indessen, dass ein grosser Theil der Thonerde in die wässrige Lösung als BaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> übergegangen war. (Die mit CHl versetzte, durch vorsichtigen Zusatz von SO<sub>3</sub> vom Baryt befreite, durch Eindampfen concentrirte wässrige Lösung wurde, nach der Neutralisation durch Ammoniak, auf Zusatz von Salmiak, gefällt. Die Menge des Niederschlages vermehrte sich durch neuen Salmiakzusatz; derselbe, abfiltrirt und geglüht, erwies sich als reine Thonerde). Im unlöslichen Rückstande fand sich alles Eisenoxyd, mit der übrigen Thonerde.

Auf diese Art gaben, die salzsaure Lösung von

- I. 132,1 gr. frischen Schlammes,  
im unlöslichen Rückstande: 0,5049 Eisenoxyd,  
0,1308 Thonerde, und  
in der wässrigen Lösung: 0,1602 Thonerde.
- II. 59,96 gr. frischen Schlammes.  
im unlöslichen Rückstande: 0,2021 Eisenoxyd,  
0,0399 Thonerde, und  
in der wässrigen Lösung: 0,0529 Thonerde.

<sup>1)</sup> Bei dieser Operation gab die Masse einen penetranten Geruch nach spiriger Säure von sich, der den ganzen Arbeitsraum erfüllte.

Die Bestimmung der übrigen Substanzen wurde wegen der grossen Menge entstandener Waschflüssigkeiten unsicher und daher verworfen.

Es erhellt zugleich aus dem Vorhergehenden, dass diese von Strecker anempfohlene Methode zur Beseitigung organischer Substanzen durch Behandlung der Masse mit Barytwasser u. s. w. in Fällen, wo man mit Thonerde zu thun hat, mit grossen Inconvenienzen verknüpft und daher nicht gut anwendbar ist.

Der mit Salzsäure ausgezogene Rückstand von I. wog, bei  $110^{\circ}$  getrocknet, 5,6676 gr.; davon gaben 4,5795 gr., nach dem Glühen, 0,782 gr. Gewichtsverlust.

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand von II. wog, bei  $110^{\circ}$  getrocknet, 3,1072 gr.; davon gaben 3,031 gr., geglüht, 0,4987 gr. Gewichtsverlust (organische und flüchtige Substanz).

III. 59,154 gr. frischen Schlammes, mit warmer verdünnter Salzsäure einige Stunden digerirt, die eingedampfte Lösung einen Augenblick schwach geglüht, den kohligen Rückstand mit Salzsäure und heissem Wasser ausgezogen, und nach Zerstörung der Kohle durch Befeuchten mit Salpetersäuren und Glühen, der nachbleibende Rückstand durch Schmelzen mit reinem Kalibisulphat aufgeschlossen, ergab

$$0,271 \text{ gr. Kohle} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_3 \left\{ \begin{array}{l} 0,2341 \text{ Kohle,} \\ 0,0087 \text{ Fe}_2\text{O}_3, \\ (\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ war darin nicht vorhanden.}) \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} \\ \\ 0,0282 \text{ SiO}_3. \end{array} \right.$$

Der mit Salzsäure behandelte, bei  $110^{\circ}$  getrocknete Rückstand des Schlammes wog 3,4505 gr.; siedende Sodalösung zog aus demselben, ausser einer bedeutenden Menge Huminsäuren, 0,4108 geglühte gallertartige Kieselsäure.

In dem salzsauren Auszuge, in welchem nur noch Spuren organischer Substanz gelöst waren, wurde das Eisen, nebst

der Thonerde, durch Schwefelammonium abgeschieden und, nach Abscheidung des Kalkes durch oxalsaures Ammoniak, das Filtrat in zwei Hälften abgemessen, in deren einer die Magnesia, in der andern die Alkalien bestimmt wurden:

$$\begin{array}{l} 0,1588 \text{ Eisenoxyd,} \\ 0,0895 \text{ Thonerde,} \\ 0,0917 \text{ schwefelsaurer Kalk,} \\ 0,1212 \text{ phosphorsaure Magnesia,} \\ 0,1080 \text{ Chlorkalium} + \text{Chlornatrium, wovon} \\ 0,0820 \text{ KPtCl}_3 \left\{ \begin{array}{l} 0,083 \text{ NaCl,} \\ 0,025 \text{ KCl.} \end{array} \right. \end{array}$$

*In Salzsäure unlöslicher Rückstand.*

Es wurde hierzu der grösste Theil der bei  $110^{\circ}$  C. getrockneten Rückstände von I. und II. verwendet.

a) 2,3885 gr. mit  $\text{CHH}$  ausgezogenen, dann geglühten Schlammes gaben, mit rauchender Flusssäure behandelt:

$$\begin{array}{l} 0,1255 \text{ KCl} + \text{NaCl, wovon} \\ 0,3148 \text{ Platinchloridkalium} = \left\{ \begin{array}{l} 00,9618 \text{ KCl,} \\ 00,2932 \text{ NaCl.} \end{array} \right. \end{array}$$

b) 3,7975 gr. mit  $\text{CHH}$  ausgezogenen und geglühten Schlammes gaben, mit  $(\text{NaO, KO}) \text{CO}_2$  im Silbertiegel aufgeschlossen: 2,8840 Kieselerde,

$$\begin{array}{l} 0,2609 \text{ Eisenoxyd,} \\ 0,4345 \text{ Thonerde,} \\ 0,0107 \text{ phosphorsaure Magnesia,} \\ 0,1719 \text{ schwefelsauren Kalk.} \end{array}$$

**Tab. B.**

Untergrund von Rootsiküll, in derselben Weise berechnet.  
wie der Obergrund.

Wasser . . . . 41,778

Bei 110° trock. Subst. 58,222

Org. u. flücht. Subst. 1,837, worin 0,0293 kohlen. Ammoniak  
und 0,010 Schwefelwasserstoff v.  
einfach Schwefeleisen.

Feuerbeständ. Subst. 56,385.

Davon in Salzsäure u. Sodalösung löslich nebst Schwefelkies (als $Fe_2O_3$ herechn.)	3,168	<div> <div>0,0621 Chlor</div> <div>0,0411 Schwefelsäure</div> <div>0,1109 Magnesia</div> <div>0,0181 Phosphorsäure</div> <div>0,3509 Kohlensäure</div> <div>0,9021 Kieselerde</div> <div>0,3822 Eisenoxyd</div> <div>0,6515 Thonerde</div> <div>0,4360 Kalk</div> <div>0,0672 Kalium</div> <div>0,0369 Natrium</div> </div>	<div> <div>0,0938 Chlornatrium</div> <div>0,0109 Chlorkalium</div> <div>0,0741 Kali</div> <div>0,616 schwefels. Magnesia</div> <div>0,1898 kohlen. Magnesia</div> <div>0,0392 phosphors. Kalk</div> <div>0,7408 kohlen. Kalk</div> <div>0,0258 einf. Schwefeleisen</div> <div>0,1758 dopp. Schwefeleis.</div> <div>0,2414 Eisenoxyd</div> <div>0,6515 Thonerde</div> <div>0,9021 Kieselerde.</div> </div>
---	-------	---	---

Feuerbeständiger Rückstand ohne Schwefelkies und in Sodalösung  
löslicher Kieselerde 53,217.

**Tab. A.**

Zusammensetzung des Untergrundes in 100 Theilen (vor der Behandlung mit Salzsäure gegluht).

Wasser . . . . . 41,778

Bei 120° trockener Substanz . . . 58,222, davon in Wasser löslich 0,3541.

Organische und flüchtige Substanz 1,837, davon in Wasser löslich 0,1427, worin 0,0293 kohlen. Ammoniak.  
Feuerbeständige organische Substanz 56,385. Davon

a) in Wasser löslich	0,2114	<div> <div>0,0621 Chlor</div> <div>0,0411 Schwefelsäure</div> <div>0,1273 Magnesia</div> <div>0,0312 Kalk</div> <div>0,0921 Eisenoxyd</div> <div>0,4036 Kalium</div> <div>0,0185 Natrium</div> <div>0,0155 kohlen., Kiesels. und Verlust</div> </div>	<div> <div>Chlorkalium . . . . . 0,0259</div> <div>Chlornatrium . . . . . 0,0470</div> <div>Chlormagnesium . . . . . 0,0284</div> <div>Schwefelsäure Magnesia . . . . . 0,0460</div> <div>Schwefelsäurer Kalk . . . . . 0,0177</div> <div>Schwefelsaurer Kalk . . . . . 0,0427</div> <div>Kohlensaures Eisenoxyd . . . . . 0,0029</div> </div>
b) in Salzsäure u. So- dallösung löslich (nebst Schwefelkies)	2,945	<div> <div>0,4021 Kieselerde (0,8681 in Sodal. lösl.)</div> <div>1,0539 NH<sub>3</sub>-Niederschlag, besteh. aus - (0,3801 Eisenoxyd 0,0418 Kalk 0,0337 in CH löslich) 0,6515 Thonerde 0,0489 Schwefelsäure (0,0091 Magnesia 0,0745 Magnesia 0,0181 Phosphorsäure</div> <div>0,0645 Kali</div> <div>0,0247 Natron</div> <div>0,3394 Kohlensäure</div> </div>	<div> <div>Eisenoxyd . . . . . 0,2659</div> <div>Doppelt Schwefeleisen . . . . . 0,1391</div> <div>Einfach Schwefeleisen . . . . . 0,0258</div> <div>Schwefelsaurer Kalk . . . . . 0,0531</div> <div>Phosphorsaurer Kalk . . . . . 0,0392</div> <div>Kohlensaurer Kalk . . . . . 0,6242</div> <div>Kohlensaure Magnesia . . . . . 0,1735</div> <div>Kohlensaures Natrium . . . . . 0,0615</div> <div>Kohlensaures Kali . . . . . 0,1278</div> <div>Kieselsaure Thonerde . . . . . 0,4246</div> </div>
c) in Salzsäure un- löslich	53,228	<div> <div>48,7533 Kieselerde</div> <div>0,3593 Eisenoxyd</div> <div>2,3658 Thonerde</div> <div>0,2295 Kalk</div> <div>0,1420 Magnesia</div> <div>1,0176 Kali</div> <div>0,4959 Natron.</div> </div>	<div> <div>Kieselerde . . . . . 0,0074</div> <div>Dritteileisensäure Thonerde . . . . . 1,0215</div> </div>

**Tab. C.**

Obergrund von Rootsiküll.  
(Vor der Behandlung mit Salzsäure gegläht.)

Wasser . . . . 73,923

Bei 110° trock. Subst. 26,074

Org. u. flücht. Subst. 2,905, worin 0,0557 kohlensaur. Ammoniak  
und 0,0156 Schwefelwasserstoff d.  
einfach Schwefeleisens.

Feuerfeste Salze . 23,169.

Davon in Salzsäure und Sodalösung auf- löslich nebst dem Schwefelkies 3,020	{	0,2082 Chlor	}	=	{	0,2733 Chlornatrium	}
		0,0954 Schwefelsäure				0,0890 Chlorkalium	
		0,0303 Phosphorsäure				0,050 Kali	
		0,4285 Kohlensäure				? Natron	
		0,0582 Kiesels. (in CHI löslich)				0,0339 schwefels. Magnesia	
		0,9866 Eisenoxyd				0,0140 schwefels. Kalk	
		0,1993 Thonerde				0,0656 phosphors. Kalk	
		0,2866 Kalk				0,4259 kohlensaurer Kalk	
		0,0113 Magnesia				0,0405 einf. Schwefeleisen	
		0,0882 Kalium				0,2656 dopp. Schwefeleis.	
		? Natrium				0,7727 Eisenoxyd	
		0,7940 Kieselerde (in Soda löslich)				0,8522 Kieselerde	
						0,1993 Thonerde	

Feuerbeständiger Rückstand { 19,435 { Kieselerde, Eisenoxyd, Thonerde,  
ohne lösl. SiO<sub>3</sub> und FeS<sub>2</sub> { Kalk, Magnesia.  
20,149 { 0,3143 Kali.  
{ 0,3003 Natron.

**Tab. D.**

Obergrund des Schlammes von Rootsiküll.  
(Direkt mit Salzsäure behandelt.)

Wasser . . . . 73,923

Bei 110° trock. Subst. 26,074

Org. u. flücht. Subst. 2,905, worin die bereits angegebene Menge  
kohlensaures Ammoniak u. Schwe-  
felwasserstoff.

Feuerbeständ. Subst. 23,169.

Davon in Salzsäure löslich, nebst Schwe- felkies und in Soda löslicher Kieselerde 2,867	{	0,2082 Chlor	}	=	{	0,2733 Chlornatrium	}
		0,4285 Kohlensäure				0,0890 Chlorkalium	
		0,0578 Schwefelsäure				0,0133 Natron	
		0,0303 Phosphorsäure				0,0867 schwefels. Magnesia	
		0,0073 Kieselerde (in CHI löslich)				0,0502 kohleus. Magnesia	
		0,5790 Kieselerde (in Soda löslich)				0,0656 phosphors. Kalk	
		0,7767 Eisenoxyd				0,5884 kohlensaurer Kalk	
		0,1521 Thonerde				0,0405 einf. Schwefeleisen	
		0,3648 Kalk				0,7399 Eisenoxyd	
		0,0528 Magnesia				0,5863 Kieselerde	
		0,0467 Kalium				0,1521 Thonerde	
		0,1173 Natrium					

Feuerbeständiger Rückstand ohne FeS<sub>2</sub> und lösliche SiO<sub>3</sub>  
20,392.

**Tab. E.**

Frischer Schlamm der Grossen Wiek, bei Arensburg  
(in 100 Theilen).

Wasser . . . , 92,434

Bei 110° feste Substanz 7,566

Org. u. flücht. Subst. 2,855, worin 0,00486 Schwefelwasserstoff  
und 0,050 kohlens. Ammoniak.

Anorgan. feste Subst. 4,711.

Davon in CHH löslich nebst löslicher $\text{SiO}_2$ und $\text{FeS}_2$ 2,241	0,1863 Chlor	}	0,2408 Chlornatrium
	0,0540 Schwefelsäure		0,0847 Chlorkalium
	0,0081 Phosphorsäure		0,0209 Natron
	0,1608 Kohlensäure		0,0961 schwefels. Magnesia
	0,0477 Kieselerde (in CHH löslich)		0,2400 kohlens. Magnesia
	0,6914 Kieselerde (in Soda-lösung lösl.)		0,0175 phosphors. Kalk
	0,3342 Eisenoxyd		0,1140 kohlens. Kalk
	0,1754 Thonerde		0,0126 einf. Schwefeleisen
	0,1464 Magnesia		0,2486 dopp. Schwefeleis.
	0,0638 Kalk		0,3228 Eisenoxyd
Feuerbeständiger Rückstand ohne lösliche $\text{SiO}_2$ und $\text{FeS}_2$ 2,470	0,0444 Kalium	}	0,7421 Kieselerde
	0,1103 Natrium		0,1754 Thonerde

Feuerbeständiger Rückstand ohne lösliche  $\text{SiO}_2$  und  $\text{FeS}_2$   
2,470

1,8350 Kieselerde  
0,0631 Eisenoxyd  
0,3813 Thonerde  
0,0622 Kalk  
0,0034 Magnesia  
0,0847 Kali  
0,0217 Natron

**Tab. F.**

Bestandtheile, welche dem bei 110° trockenen Schlamm durch  
Salzsäure und Sodalösung entzogen werden.

100 Theile bei 110° trocknen Schlammes geben an CHH ab.	Rootsiküll.		Arens- burg, Gr. Wiek, frisch
	Unter- grund	Obergrund geglüht frisch	
Schwefelwasserstoff	0,017	0,060	0,054
Kohlensäure . . . .	0,603	1,643	2,126
Chlor . . . . .	0,106	0,798	2,462
Schwefelsäure . . .	0,071	0,366	0,222
Phosphorsäure . . .	0,031	0,116	0,107
Kieselerde . . . . .	1,549	3,268	2,249
Eisenoxyd . . . . .	0,656	3,784	2,979
Thonerde . . . . .	1,119	0,764	0,583
Kalk . . . . .	0,749	1,099	1,399
Magnesia . . . . .	0,190	0,043	0,202
Kalium . . . . .	0,115	0,338	0,179
Natrium . . . . .	0,063	?	0,450
Ammoniak . . . . .	0,022	0,093	0,288

Menge der Schwefelverbindungen im rohen, bei 110° trockenen  
Schlamm, in Schwefelaequivalenten ausgedrückt.

	Unter- grund	Ober- grund	Grosse Wiek
Gesamtschwefelgehalt (direkt bestimmt) . . . .	0,205	0,746	2,151
Schwefel als einfach Schwefeleisen (dir. bestimmt)	0,016	0,056	0,060
Schwefel als Schwefelsäure (direkt bestimmt) .	0,028	0,089	0,338
Schwefel als Eisenkies . . . . .	0,161	0,601	0,753

**Tab. G.**

Zusammensetzung der bei 110° trockenen Schlammarten, in 100 Theilen.

	Rootsiküll.		Arensburg, Grosse Wiek. frisch.
	Untergrund geglüht nach A.	Obergrund geglüht frisch nach B.	
Organ. u. flüchtig. Substanzen.	3,155	11,14	37,734
Feuerbeständiger Rückstand.	96,840	88,86	62,266
Kohlens. Ammoniak	0,050	0,214	0,661
Chlorkalium . . . .	0,0445	0,019	0,341
Chlornatrium . . . .	0,0807	0,161	1,018
Kali } an SiO <sub>3</sub>	—	0,192	—
Natron } gebunden.	—	?	0,051
Chlormagnesium . . .	0,0188	—	—
Schwefels. Magnesia .	0,0790	0,106	0,130
Kohlens. Magnesia . .	0,3014	0,326	0,332
Phosphors. Kalk . . .	0,0670	0,067	0,192
Schwefels. Kalk . . .	0,1731	—	0,251
Kohlens. Kalk . . . .	1,145	1,272	0,168
Einf. Schwefeleisen . .	0,044	0,155	—
Dopp. Schwefeleis. . .	0,239	0,302	1,018
Eisenoxyd . . . . .	0,457	0,415	1,126
Thonerde . . . . .	1,119	—	2,963
Kieselsaures Kali . . .	0,2195	—	2,837
Kiesels. Natron . . . .	0,1056	—	0,583
Kieselerde . . . . .	1,377	1,549	2,318
0,3630 in Wasser lösl. feuerbeständige Substanz.	3,68 in Salzs. lösl. organische Subst.	14,31 in Salzsäure lösl. organ. Substanzen.	
5,424 in Wasser u. Salzs. lösl. feuerbeständige Subst.	7,46 in CH <sub>3</sub> unlösl. organische Subst.	23,42 in Salzsäure unlösl. organische Substanzen.	
nebst lösl. SiO <sub>3</sub> u. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> vom FeS <sub>2</sub> .	7,996 in CH <sub>3</sub> lösl. feuerbest. Salze.	18,25 in Salzs. lösl. feuerbest. Salze.	
3,77 in Wasser und Salzs. lösl. Subst.	10,99 dito + lösl. SiO <sub>3</sub> und Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> aus dem FeS <sub>2</sub> .	29,62 desgl. nebst löslicher SiO <sub>3</sub> u. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> v. FeS <sub>2</sub> .	
91,42 in CH <sub>3</sub> unlösl. feuerbest. Rückst. ohne lösliche SiO <sub>3</sub> u. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> v. FeS <sub>2</sub> .	77,87 in CH <sub>3</sub> unlösl. feuerbeständiger Rückst. ohne lösliche SiO <sub>3</sub> und Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> v. FeS <sub>2</sub> .	32,24 unl. feuerbest. Rückst. ohne lösl. SiO <sub>3</sub> und Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> von FeS <sub>2</sub> .	

Mit Wasser ausgezogene Substanzen des Untergrundes in, 100 Theilen.

Chlorkalium . . . .	12,26
Chlornatrium . . . .	22,23
Chlormagnesium . . .	13,45
Schwefelsaure Magnesia .	21,78
Schwefelsaurer Kalk . .	8,36
Kohlensaurer Kalk . .	20,21
Kohlensaures Eisenoxydul	0,95
Verlust . . . . .	0,76
	100,00

Eine Berechnung der in Salzsäure löslichen Substanzen der Schlammproben würde keinen Sinn haben, da es ungewiss ist wie die Säuren und Basen zusammengeordnet sind.

Zusammensetzung des in Salzsäure unlöslichen Rückstands, in 100 Theilen (ohne lösl. SiO<sub>3</sub> und FeS<sub>2</sub>).

	Rootsiküll.		Arensburg, Gr. Wiek.
	Untergr.	Obergr.	
Kieselerde	90,30		74,89
Thonerde	5,50		15,42
Eisenoxyd	0,67		2,71
Kalk	0,43		2,51
Magnesia	0,26		0,14
Kali	1,89	1,56	3,43
Natron	0,93	1,49	0,88

## Bemerkungen.

Es ist im Vorhergehenden, auf den Tabellen A. bis E., die procentische Zusammensetzung aller drei Schlammarten angegeben. Um zu sehen, inwiefern durch die aus der Analyse hergeleiteten chemischen Formeln die Qualität der im Schlamme vorhandenen Verbindungen ausgedrückt werden könnte, ist die zweite Rubrik jener Tabellen hingestellt, welche aber, offenbar mehr zur Uebersichtlichkeit dienend, einen nur relativen Werth haben. Denn es ist klar, dass aus einem Gemenge von Substanzen, die ihren Ursprung aus allen drei Naturreichen herleiten, nur für einzelne Körper die Qualität und Quantität ihrer Verbindungen mit einiger Sicherheit ermittelt werden kann, nie aber die des Ganzen; die zu binären Verbindungen ausgedrückte Zusammensetzung sämtlicher Erd-, Boden- und Schlammarten beruht im Grunde nur auf leeren Fictionen, da es offenbar ebenso unmöglich ist die sämtlichen wirklichen Formen, unter denen ein Körper in einem Erd- oder Schlammgemenge vorkommt, der Quantität nach wiederzugeben, als es unthunlich scheint den Antheil genau zu bezeichnen, den jedes der drei Naturreiche an der Composition eines Schlammes hat.

Werfen wir einen Blick auf die Zusammensetzung des Untergrundes (Tab. A. und S. 35), so ist ersichtlich, dass die in Wasser löslichen Theile das Gepräge eines Gemenges von See- und süßem Wasser, mit gelösten Zersetzungsprodukten von Organismen tragen, indem das Chlornatrium und die Magnesiasalze, vorwiegend dem Erstern, die Kalksalze hauptsächlich dem Zweiten, und die kohlehaltige, organische Substanz, nebst den zu kohlensaurem Ammoniak berechneten Ammoniaksalzen, den Letztern zukommen.

In die salzsaure Lösung sind, neben Kalk- und Magnesiumsalzen, theils von den Dolomiten und dem Meersande, theils von dem Gerüste zerfallener Thier- und Pflanzenleiber herührend, hauptsächlich durch Säuren zersetzbare Bestandtheile des Thones (Alkali- und Thonerdesilikate) in die Lösung übergegangen; ferner eine Quantität Eisens, welches theils frei, als Eisenoxyd, theils in mannichfacher Verbindungsweise vorhanden gewesen war.

Der in Säuren unlösliche Rückstand bietet die Zusammensetzung eines thonhaltigen Quarzsandes dar. Alles eben Gesagte gilt auch von dem Schlamme des Obergrundes und der Grossen Wiek, nur dass hier, besonders in dem der Letztern, die Menge der den Schlamm eigentlich constituirenden Elemente, — zerfallene Organismen und löslich gewordene Verwitterungsprodukte von Gesteinmassen, — bei Weitem grösser ist als in dem Untergrunde, der hauptsächlich aus Seesand besteht.

In der Analyse des Schlammes vom Obergrunde und der Grossen Wiek zeigt es sich in Bezug auf die Vertheilung der Basen und Säuren, dass das Chlor bei Weitem nicht hinreicht alles Alkali zu sättigen. Es hätte dieser Umstand, der seine Erklärung darin findet, dass ein Theil der Alkalisilikate durch Salzsäure löslich gemacht wurde, beseitigt werden können, wenn die Alkalien nachher, in einer zweiten Portion, in einem wässerigen Auszuge bestimmt worden wären, was aber, aus gänzlichem Mangel an Material, unterbleiben musste.

Ehe wir aber die Resultate der Analyse näher betrachten, scheint es passend die Erledigung der Frage über die Natur und Bildung der Schwefelverbindungen im Schlamme, welchen hauptsächlich die heilkräftig eingreifende Wirkung auf den kranken Organismus zugeschrieben wird, zu versuchen.

### III. Ueber die Schwefelverbindungen im Schlamme.

Wie man sogleich sieht, beträgt der aus den Einfach-Schwefelmetallen (Schwefeleisen, nebst Spuren von Schwefelammonium und Schwefelcalcium), durch Salzsäure abgeschiedene und mit möglichster Genauigkeit quantitativ bestimmte Schwefelwasserstoff nur ein Minimum gegen den Eisengehalt, an welches letztere Metall er doch hauptsächlich gebunden vorkommt. Auch ist seine Menge im Allgemeinen geringer, als gewöhnlich in Schlammanalysen angegeben wird. Dass ein Verlust bei der Analyse selbst stattgefunden habe, ist wegen des sichern und dichten Verschlusses des angewendeten Apparates, so wie wegen der guten Uebereinstimmung je zweier Versuche unter einander, nicht wahrscheinlich. Eine theilweise regressive Umwandlung der Schwefelverbindungen zu schwefelsauren Salzen in den Flaschen selbst, die den Winter über ruhig gestanden hatten, anzunehmen, hatte nicht die mindesten Gründe für sich. Auch mochte während dieses langen Stehens nur sehr wenig des Gases durch Diffusion entwichen sein, da die erste Oeffnung der Flaschen, wie bereits erwähnt, mit Explosion geschah. Dagegen ist es gewiss, dass bei diesem Oeffnen und beim Einfüllen des Schlammes in die Helmretorte, welches so rasch als möglich erst dann geschah, als Alles so weit in Stand gesetzt war, dass die Operation sogleich beginnen konnte, ein Theil durch Verflüchtigung und die zersetzende Einwirkung des Sauerstoffs der Luft verloren ging. Soll daher eine der Wahrheit möglichst nahe kommende Bestimmung des Schwefelwasserstoffgehaltes vorgenommen werden, so muss dieselbe nothwendigerweise an Ort und Stelle selbst geschehen; wird der Schlamm verschickt, so ist

damit stets ein Verlust an jenem flüchtigen Bestandtheil verbunden. Es möchte übrigens jener Verlust an Schwefelwasserstoffgas beim Oeffnen der Flasche kein bedeutender zu nennen und der Gehalt des Schlammes an demselben in der That weit geringer sein, als man bisher anzunehmen gewohnt ist, denn der penetrante und empfindliche Geruch jenes Gases lässt dasselbe schon in sehr kleinen Mengen unsern Geruchsnerven, die zu den feinsten Reagentien dafür gehören, in weit grösserer Quantität erscheinen, als es in der That der Fall ist.

Bei der Austreibung des Schwefelwasserstoff- und Kohlensäuregases, im obenbeschriebenen Apparate, zeigte sich stets folgende bemerkenswerthe Erscheinung. Im Anfange des Erhitzens, bildeten sich nur einige wenige Flocken von Schwefeleisen; darauf strichen die Gase, während eines halbstündigen Siedens, durch die Arsenchlorürlösung, ohne darin etwas abzusetzen, während die Kohlensäure bereits vollständig von der Barytlösung absorbirt wurde. Erst gegen das Ende der Kohlensäureentwicklung, wird die bis dahin klare Arsenchlorürlösung rasch mit gelben Flocken von Schwefelarsen angefüllt, worauf dann die Gasentwicklung bald aufhörte, indem sich nur noch Wasser- und Säuredämpfe verdichteten.

Diese Erscheinung würde zunächst darauf hinweisen, dass der vom Beginn der Operation mit der Kohlensäure gleichzeitig sich entwickelnde Schwefelwasserstoff, durch die bei Weitem vorwiegende Menge der Erstern eingehüllt, unabsorbirt durch die Arsenchlorürlösung durchginge. Diese Ansicht wird durch ähnliche Erfahrungen, welche Marcellin Berthelot <sup>1)</sup> machte, gestützt; wahrscheinlicher ist es aber, dass

1) Annales de chimie et de physique, Vol. XXXIII, p. 295. Berthelot liess die Dämpfe von Essigsäure durch eine rothglühende Porzellanröhre streichen und fing die Zersetzungsprodukte in einer Reihe von Waschflaschen, die



das Schwefeleisen, wegen einer weit geringern Neigung zur Zersetzung durch Salzsäure, als die Carbonate, sich erst vollständig löste, als diese bereits fast gänzlich zerstört waren. Einige Versuche mit einer Mischung von 0,05 gr. Magnetkies von Bodenmais und 1,5 gr. Marmor von Carrara, beide im gepulverten Zustande, bestätigten diese Ansicht; obgleich sich durch die Einwirkung der Salzsäure Spuren von Schwefelwasserstoffgas neben der Kohlensäure entwickelten, so fand die völlige Zersetzung des Magnetkieses, unter stürmischer Gasentwicklung, nur beim Erwärmen des Ganzen und zwar erst dann statt, nachdem der Marmor bereits gelöst war.

#### **Amorpher Eisenkies im Schlamm.**

Mehrere Beobachtungen führten mich aber zu der Ueberzeugung von dem Vorhandensein einer andern, bisher noch in keiner von allen mir bekannten Schlammanalysen erwähnten Schwefelverbindung, nämlich des Schwefelkieses, in einem höchst fein vertheilten, durch das blosse Auge nicht wahrnehmbaren Zustande.

Uebergiesst man den Schlamm mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, so entweicht Schwefelwasserstoffgas, neben Kohlensäure; die schwärzliche Farbe des Schlammes geht in eine dunkelgraugrüne über, und die Auflösung enthält, mit Reagentien geprüft, Eisenoxydul und -oxyd, das Erstere von der Zersetzung des Einfach-Schwefeleisens, des kohlensauren und kieselsauren Eisenoxyduls herrührend. Dass auf diese Weise nicht aller

---

Wasser und verschiedene Reagentien enthielten, auf. In einer erkalteten, U-förmigen Röhre, am Ende des ganzen Apparates, fand sich, neben Naphthalin, noch unzersetzte Essigsäure vor, obgleich sie durch eine erkaltete Flasche und durch sieben Waschflaschen, deren eine mit Kali gefüllt war, durchgegangen war und die Flüssigkeit in der Letzteren, bei Beendigung der Operation, keineswegs neutralisirt sich vorfand.

Schwefelwasserstoff entfernt ist, zeigt der Umstand, dass, nach dem Glühen des so mit verdünnter Säure behandelten und ausgewaschenen Schlammes, bei abgehaltener Luft und abermaligem Begiessen mit verdünnter Säure, sich eine neue geringe Quantität Schwefelwasserstoff entwickelt. Offenbar war durch Salzsäure und Schwefelsäure unangreifbares Doppelt-Schwefeleisen vorhanden gewesen, welches beim Glühen, durch Verlust von Schwefel, in  $\frac{8}{7}$  oder Einfach-Schwefeleisen überging, durch verdünnte Säuren leicht zersetzbar. Zieht man den frischen Schlamm mit verdünnter Salpetersäure aus und bestimmt in dem Filtrat die Schwefelsäure, so erhält man eine Quantität derselben, welche die direkt gefundene Menge Schwefelwasserstoff (aus dem Einfach-Schwefeleisen) und die Schwefelsäurequantität im salzsauren Auszuge, zusammengekommen, um das Mehrfache übertrifft (s. S. 19); es ist hier ein grosser Theil des Schwefelkieses durch die Salpetersäure in Eisenoxyd, Schwefel und Schwefelsäure zersetzt worden.

Ferner scheidet der frische Schlamm, der Luft ausgesetzt, allmählig Eisenoxydhydrat in solcher Menge ab, — indem seine dunkle Farbe in die schmutzigrothe des Ochers übergeht, — dass man Bedenken tragen möchte, dieselbe von der Oxydation des Einfach-Schwefeleisens und der geringen Menge von Eisenoxydulverbindungen allein herzuleiten <sup>1)</sup>. Der mit verdünnter Salzsäure behandelte, dann mit Wasser ausgewaschene Schlamm verhält sich nach einiger Zeit ganz eben so.

Wurde endlich mit Salzsäure gekochter und dann völlig ausgewaschener Schlamm mit einer Lösung von reinem kohlen-

---

1) Die Stellen am Oesel'schen Strande, „wo Schlammherzeugung stattgefunden“, d. h. wo der durch die See angeschwemmte Schlamm austrocknete, sind stets mit braungelben Incrustationen von Eisenoxyd bedeckt, desgl. auch die inneren Wandungen der Fässer, in denen der Schlamm aus den Wicken zur Stadt gebracht wird (vergl. Normann, Inland 1840 S. 724).

sauren Natron in der Silberschale einige Zeit zum Sieden erhitzt, wie dies bei der Bestimmung der an die löslichen Basen gebunden gewesenen Kieselsäure geschah, so überzog sich die innere Wandung der Silberschale, je nach der Menge des angewandten Schlammes, mit einer mehr oder minder dicken Schicht von schwarzem Schwefelsilber.

Es unterliegt aus dem Vorhergehenden wol keinem Zweifel, dass das Eisen nicht in einer einzigen Verbindung mit dem Schwefel im Schlamm vorhanden sei, sondern wahrscheinlich in einer ganzen Reihe von Schwefelungsstufen, unter denen Einfach- und Doppelt-Schwefeleisen die hauptsächlichsten sind, auf welche Formeln ich denn auch, als der Wahrheit am Nächsten kommend, die im Schlamm gefundenen Mengen berechnet habe. Eisenkies ( $\text{FeS}_2$ ) und Magnetkies ( $\text{Fe}_7\text{S}_{11}$ ), die in der Natur am Allgemeinen verbreiteten Schwefelverbindungen des Eisens, scheinen aber, selbst in ihren am vollkommensten ausgebildeten Krystallen, Schwankungen in ihrer Zusammensetzung, von geringen Mengen beigemengter niederer oder höherer Schwefelungsstufen herrührend, zu zeigen, so dass die Resultate der vorhandenen Analysen selten mit der Berechnung stimmen <sup>1)</sup>. Nicht viel beständiger scheint der Magnetkies zusammengesetzt zu sein <sup>2)</sup>. Diese Unbeständigkeit in der Zusammensetzung möchte wol nur von dem oxydirenden Einflusse des Sauerstoffs der Luft während der Bildung und des Bestehens des Schwefelkieses herrühren und

1) Siehe die Analysen von  $\text{FeS}_2$  in Gmelin's Chemie, V. Aufl., Bd. III, S. 217, von Berzelius, Gueniveau, Hatchett, Bucholz u. Stromeyer.

2) Siehe den Artikel „Magnetkies“ in Ramelsberg's Handwörterbuch des chem. Theils der Mineralogie, Bd. I, S. 402; ferner Supplem. I, S. 93; Supplem. IV, S. 147, und die Abhandlung von Gust. Rose über die chem. Zusammensetzung des Magnetkieses in Pogg. Ann., Bd. XIV, S. 291 ff. (1848).

würde somit einen neuen Beweis für die nur auf nassem Wege erfolgte Entstehung dieses Minerals abgeben <sup>1)</sup>.

Die künstlich, auf nassem Wege dargestellten Schwefelverbindungen des Eisens haben ebensowenig eine constante Zusammensetzung, sei es nun, dass man sie durch Fällern von Eisensalzen mittelst Schwefelalkalien, sei es, dass man sie durch Nachahmung des Naturprocesses, mittelst der Einwirkung schwefelsaurer Salze auf Eisen, bei Gegenwart organischer Substanzen, wobei man den Massentheilen hinlänglich Zeit lässt auf einander einzuwirken, hervorbringt.

Was das Erstere betrifft, so ist es bekannt, dass ein durch Schwefelammonium in einer Eisenlösung erhaltener Niederschlag, als solcher, nicht gewogen und bestimmt werden darf; wäre unsere Atmosphäre sauerstofffrei, so könnten wir in der analytischen Chemie das Eisen durch Schwefel mit derselben Leichtigkeit und Präcision quantitativ bestimmen, wie das Silber durch Chlor, oder die Schwefelsäure durch Baryt. Hinsichtlich des Letztern möge, unter manchem Andern, folgender Fall dienen. Bischof <sup>2)</sup> analysirte den durch Einwirkung von etwas Zucker auf Brohler Mineralwasser (0,003 pCt. schwefelsaures Natron und 0,012 kohlensaures Eisenoxydul enthaltend), in fest verschlossenen Krügen, während  $3\frac{1}{2}$  Jahren entstandenen, schwarzen Niederschlag. Er sammelte diesen Niederschlag aus dreissig und einigen Krügen, deren Wasser nun mit Schwefelwasserstoff geschwängert war. Salzsäure entwickelte aus dem schwarzen Pulver Schwe-

1) Schwefelkies, der sich beim Fassen eines Eisensäuerlings vorfand und in seinem Innern einen Pflanzentheil enthielt, bestand aus 44,78 Fe und 55,22 S;  $\text{FeS}_2$  erfordert 45,76 Fe und 54,33 S (Gmel. Ch. III, S. 219).

2) Lehrb. d. physik. u. chem. Geologie, von Dr. Gust. Bischof. Bonn. 1847. Bd. I, S. 918.

felwasserstoffgas, und doch enthielt es 4,6 pC Schwefel mehr, als zur Bildung des Schwefelkieses erforderlich war.

Kehren wir aber zum Schlamme zurück. Es ist nach dem Vorhergehenden nunmehr wol als gewiss zu betrachten, dass der Schlamm Schwefelkies enthält. Auch findet endlich die so bedeutende Differenz in dem Gesamtschwefelgehalt des Schlammes einerseits und der Schwefelsäuremenge der Basen und des Einfach-Schwefeleisens anderseits, mit der Annahme des Schwefelkieses ihre befriedigende Erklärung. Mit blossem Auge war derselbe in dem mit CHH ausgezogenen Schlamme nicht wahrzunehmen; unter dem Mikroskop bemerkte man, unter dem bunten Gemenge von Verwesungsprodukten und Gesteinstrümmern, amorphe schwarze Moleküle, die nach dem Glühen der Probe nicht mehr sichtbar waren, nach welcher Operation aber die Menge sichtbaren Eisenoxyds beträchtlich vermehrt ward.

Es ist bereits erwähnt worden, dass, wenn man den mit Salzsäure ausgezogenen Schlamm mit verdünnter Salpetersäure behandelt, man in dem mit Wasser sehr verdünnten Filtrat durch BaCl sogleich einen Niederschlag erhält. Schmilzt man den mit Salzsäure ausgezogenen, darauf ausgewaschenen und getrockneten Schlamm mit reinem Salpeter und Aetznatron, so geschieht, nach dem Auflösen der theilweise geschmolzenen Masse und nach der Abscheidung der Kieselerde durch Salzsäure und Eindampfen ganz dasselbe.

Man könnte hier einwenden, dass diese Schwefelsäure bereits in der Form schwefelsaurer Salze in den organischen Substanzen des Schlammes präexistirt habe, welche nun, nach der Zerstörung jener organischen Substanzen durch die angewandten oxydirenden Einflüsse, in Freiheit gesetzt wurden. Abgesehen davon, dass Salpetersäure keineswegs einen so zerstörenden

Einfluss ausübt, dass dadurch Pflanzenzellgewebe in kurzer Zeit stark angegriffen würde <sup>1)</sup>, abgesehen von der Unwahrscheinlichkeit, dass durch das vorhergegangene Behandeln mit Salzsäure nicht schon sämtliche präexistirenden löslichen Salze, also auch die schwefelsauren, bereits ausgezogen worden wären, mag ein näheres Eingehen auf jenen Einwand dessen Unhaltbarkeit darthun.

Weil die organischen Reste in dem Schlamme von Rootsiküll jedenfalls zum grössten Theile, die der Arensburger Grossen Wiek gewiss auch theilweise aus verwesenen und in Verwesung begriffenen Meerespflanzen (*Fucus vesiculosus*, *Zostera marina*, *Zannichellien* u. a.) bestehen, so hat jener Einwand zuerst viel für sich, da die Meergewächse ungemein reich an schwefelsauren Salzen zu sein pflegen. Forchhammer <sup>2)</sup>, welcher die Aschen von 19 Fucusarten analysirte, fand, dass die Menge der Schwefelsäure, im Minimum, 1,28 pC vom Gewichte der ganzen getrockneten Pflanze betrug. Das Mittel der Schwefelsäuremenge aus den 19 Analysen war 3,82 pC <sup>3)</sup>. Nehmen wir nun an, dass der ganze in Salzsäure unlösliche Gehalt an trockner organischer Materie in dem Schlamme der Grossen Wiek aus getrockneten Fucusarten bestände, so müsste derselbe (23,42 pC des trockenen Schlammes betragend) 0,89 Schwefelsäure enthalten.

2,352 gr. des mit Salzsäure ausgezogenen, getrockneten und zerriebenen Arensburger Wickenschlammes gaben,

1) Bei der Darstellung des Pyroxilins, lässt man concentrirte, rauchende Salpetersäure auf Baumwolle einwirken, und die Pflanzenfaser verändert sich in ihrer Textur fast gar nicht.

2) Forchhammer, über den Einfluss der Fucusartigen Pflanzen auf die Formationen der Erde etc., in Erdmann's Journ. 1845, Bd. III. S. 385.

3) Dieses Mittel ist offenbar zu gross, da hier die aus dem Schwefel der in den Fucusarten vorhandenen Albuminate durch das Verbrennen der Pflanze gebildete Schwefelsäure mit einbegriffen ist.

mit etwas Salpetersäure von 1,12 sp. G. in der Wärme digerirt, in dem mit der 10fachen Menge Wassers verdünnten Filtrat, 0,187 BaO, SO<sub>3</sub>, was für 23,42 gr. Fucus, 1,84 Schwefelsäure, also mehr als das Doppelte des möglichen Schwefelsäuregehaltes ausmacht.

Ferner gaben 0,752 gr. desselben mit Salzsäure behandelten und getrockneten Schlammes, mit Aetznatron und Salpeter geschmolzen, nach Abscheidung der Kieselerde, 0,0787 gr. BaO, SO<sub>3</sub>, was, auf die in 100 Theilen trocknen Schlammes enthaltene unlösliche organische Substanz berechnet, 2,422 Schwefelsäure gibt, also fast dreimal so viel als Fucusarten hätten liefern können.

Jener Einwand fällt aber vollends in sich zusammen, wenn wir berücksichtigen, dass Salzsäure aus getrockneten Pflanzen die bereits präexistirenden schwefelsauren Salze vollständig ausziehen vermag, und dass dann mithin nur der in dem Atomencomplex der Albuminate enthaltene Schwefel, beim Einäschern der Pflanze, noch etwas Schwefelsäure liefern könnte, ein Fall, der bei den organischen Resten des Wiekenschlammes kaum denkbar ist, da in demselben, ausser den Kiesel- und einigen Chitinpanzern, durchaus keine organisirten Formen, mit Ausnahme einiger Algenzellen, erkannt werden konnten. Bei der Verwesung organisirter Körper unterliegen die in ihnen enthaltenen Albuminate stets zuerst dem Zersetzungsprocess, wobei ihr Schwefel in Schwefelwasserstoff übergeht; unzersetzte Albuminate pflanzlichen Ursprungs können aber, nach dem Vorhergehenden, im Schlamme schwerlich vorhanden sein. Dabei ist nicht zu vergessen, dass dieser etwaige von den Eiweisskörpern herrührende Schwefel auch nur ein Minimum sein kann, da er weniger von den an Eiweiss so armen Kryptogamen (*Fucus*) herrührt, als vielmehr

animalischen Ursprungs ist. Es enthalten, nach Forchhammer<sup>1)</sup>, die Fucuspflanzen, im Mittel aus funfzehn Analysen, 1,09 pC der trockenen Masse an phosphorsaurem Kalk und die Asche derselben, im Mittel aus zwölf Analysen, 6,36 pC jenes Salzes. Wegen der in den Organismen stattfindenden innigen Beziehung zwischen dem Gehalte an phosphorsauren Salzen und Eiweisskörpern sollte man nun meinen, dass die Fucusarten nicht so arm an Albuminaten wären. Forchhammer führt jedoch an<sup>2)</sup>, dass unzählige kleine Crustaceen, besonders aus der Familie der Amphipoden, millionenweise in den von der See ausgeworfenen Fucusarten versteckt lägen. Nach seiner Analyse besteht nun die Asche der Krabbenschalen aus schwefels. Kalk, phosphors. Kalk und phosphors. Magnesia, nebst einer sehr geringen Menge von kohlen. Kalk. Er zieht hieraus den Schluss, dass diese Crustaceen den Fucusarten Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kalk und Magnesia entziehen, welcher Schluss aber, — obwol es gewiss ist, dass eine Beziehung zwischen diesen Crustaceen und den Fucuspflanzen, die nothwendigerweise zunächst keine chemische zu sein braucht, stattfindet, — keineswegs gerechtfertigt erscheint, da das gleichzeitige Stattfinden zweier Erscheinungen noch nicht den ursächlichen Zusammenhang derselben bedingt, ein solcher aber weder durch direkte Beobachtung, noch durch den Versuch nachgewiesen ist<sup>3)</sup>. Dagegen ist es viel wahrscheinlicher, dass jener von Forchhammer gefundene Gehalt von phosphor-

1) Forchhammer a. a. O., S. 393.

2) Forchh. a. a. O., S. 394.

3) Die Thatsache, dass die Amphipoden, vermöge ihrer sehr entwickelten Bewegungsorgane, einer dauernden und raschen Ortsveränderung im Wasser fähig sind, so wie dass dieselben meist räuberischer Natur sind, spricht im Gegentheile dafür, dass die Seegewächse ihnen hauptsächlich als Aufenthalts-, Jagd- und Zufluchtsort, nicht aber zur Nahrung dienen.

saurem Kalk in den Fucuspflanzen zum grossen Theil von den ihnen anhängenden Crustaceen herrühre. Hierzu kommt endlich noch, dass jene von Forchhammer angegebene Quantität phosphorsauren Kalks viel zu gross ist; denn er berechnete das ganze aus der salzsauren Lösung des im Wasser unlöslichen Theils der Asche der Fucuspflanzen durch Ammoniak erhaltene Präcipitat als  $3 \text{ CaO}, \text{PO}_3$  „weil dieser den grössten Theil desselben ausmachte, jedoch enthielt es zuweilen ein wenig Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxyd <sup>1)</sup>“.

Hieraus erhellt, dass der von Forchhammer gefundene verhältnissmässig bedeutende Gehalt an Phosphorsäure <sup>2)</sup> in den Fucuspflanzen nur in geringer Beziehung zu dem etwaigen Gehalt der Albuminate in denselben stehen, dass mithin die Quantität der Letztern nur eine sehr geringe sein könne, und dass endlich der von den im Schlamm etwa befindlichen unzersetzten Proteinsubstanzen thierischen und pflanzlichen Ursprungs herrührende Schwefel eine verschwindende Grösse, dem Schwefelgehalt des Schwefelkieses gegenüber, sein müsse.

Forchhammer <sup>3)</sup> theilte endlich, zur Erklärung der Bildung des Alaunschiefers, eine Theorie der Bildung des in diesem sich so häufig findenden krystallisirten Schwefelkieses, durch die Fucusarten mit. Dieselbe beruht darauf, dass das aus dem schwefelsauren Kali der Seegräser durch Desoxydation gebildete Schwefelkalium sich mit dem eisenhaltigen Thon in der Weise umsetzt, dass sich Einfach-Schwefeleisen und Kali bilden, welches Letztere, wie er durch das Experiment

1) Forchhammer a. a. O., S. 388.

2) Er kommt dem Phosphorsäuregehalt in der Asche des Strohes der eiweissreichen Leguminosen sehr nahe und übertrifft solchen in der Asche des Strohes der Cerealien durchschnittlich um das Doppelte.

3) Erdmann's Journ. 1845, III, S. 395.

nachweist, mit dem Thon eine unlösliche Verbindung eingeht. Indem er eisenhaltigen Thon mit einer Lösung von Schwefelkalium in einem verschlossenen Gefässe längere Zeit sich selbst überliess, nahm der Thon eine schwarze Farbe an und es entwickelte sich aus demselben, auf Zusatz von Salzsäure, Schwefelwasserstoffgas. Daraus schliesst er, „dass, wo immer in Fäulniss übergegangene Seegräser mit eisenhaltigem Thone in Berührung kommen, Schwefelkies sich bilden muss“, ohne indessen die Bildung oder das Vorhandensein dieses Körpers selbst irgendwie experimentell zu begründen.

Durch diese Thatsache des Vorhandenseins von amorphem Schwefelkies erklären sich auch gewisse Verschiedenheiten in Bezug auf den durch die Analyse desselben Schlammes (bei geänderter Methode) erhaltenen Eisen- und Schwefelsäuregehalt. Die vorhandenen geringen Mengen von Einfach-Schwefelmetallen zersetzen sich, beim Eintrocknen des Schlammes an der Luft, fast vollständig, denn Salzsäure entwickelt aus der bei  $120^{\circ}$  getrockneten Masse nur sehr geringe Mengen Schwefelwasserstoff.

Aus Tab. C. ist ersichtlich, dass der Eisenoxyd- und Schwefelsäuregehalt des geglühten Obergrundes bei Weitem grösser ist, als solcher des im frischen Zustande analysirten. Durch das Glühen der getrockneten Schlammmasse an der Luft wird der Schwefelkies zersetzt; ein Theil des Schwefels oxydirt sich zu  $\text{SO}_2$  und darauf zu  $\text{SO}_3$  und bleibt, durch Austreibung eines äquivalenten Theiles Kohlensäure, in der Masse; der grösste Theil des Schwefels aber verflüchtigt sich und es bleibt zuletzt Eisenoxyd zurück, welches sich grösstentheils in Salzsäure löst. War demnach der Schlamm vor dem Ausziehen mit Salzsäure geglüht, so ging der grösste Theil des als Schwefelkies vorhanden gewesenen Eisenoxyds in die Lösung

über; wurde er aber vor dem Glühen mit Salzsäure behandelt, so musste alles Doppelt-Schwefeleisen im unlöslichen Rückstande zurückbleiben. Was die Menge des löslichen Eisenoxys im ersten Falle noch vielleicht vermehrt, ist der Umstand, dass durch das Glühen eine geringe Menge von Silikaten des Eisens löslich gemacht werden mag. Es ist ferner klar, dass, wenn der Schlamm frisch mit Salzsäure behandelt wurde, man in der Lösung von den Schwefeleisenverbindungen nur das dem Eisensulphür entsprechende Chlorür hat; alles andere in die Lösung übergegangene Eisen ist hauptsächlich als dem Thon angehöriges, freies Eisenoxyd und nur zum kleinern Theile als Oxydulcarbonat und Silikat vorhanden gewesen.

Es folgt aus dem Vorhergehenden, dass bei der Berechnung der Zusammensetzung des in Salzsäure unlöslichen Theiles, wenn der Schlamm erst nach der Behandlung mit der Säure geglüht wurde, von der gefundenen Menge des Eisenoxys, die dem Schwefelkies äquivalente Menge Eisenoxyd abgezogen werden musste. Dies ist bei dem unlöslichen Rückstand des Wickenschlammes geschehen, während es bei dem des Untergrundes nicht nöthig war.

Ebenso musste die Schwefelsäuremenge im geglühten Schlamme stets zu gross ausfallen, und es rührt die Schwefelsäure in der salzsauren Lösung des geglühten Untergrundes wol lediglich, in dem des geglühten Obergrundes zum grossen Theil von dem Doppelt-Schwefeleisen her. Bei der Berechnung des Letztern, ist daher die im rohen Schlamme gefundene Schwefelquantität benutzt.

### **Entstehung des Schwefelwasserstoffs und Eisenkieses im Schlamme.**

Was die Herkunft und die Entstehung des Schwefelwasserstoffs und des Schwefeleisens im Schlamme anbetrifft, so ist es eine längst festgestellte Thatsache, dass dieselbe an die Aufeinanderwirkung organischer Substanzen auf schwefelsaure Salze, bei Gegenwart von Eisen und Wasser, geknüpft ist. Es kann dieser Process in sehr mannigfaltigen Abstufungen und Zwischengliedern gedacht werden. Der Kohlenstoff organischer Körper reducirt das schwefelsaure Salz, etwa Gyps oder Glaubersalz, zu Kohlensäure und Schwefelcalcium, welches Letztere, durch Einwirkung freier Kohlensäure, bei Gegenwart von Wasser, sofort in Schwefelwasserstoff und kohlensauren Kalk zersetzt wird. Der gebildete Schwefelwasserstoff tritt mit den vorhandenen löslichen Eisenoxydulsalzen zu dem die schwarze Farbe des Ganzen mit bedingenden Einfach-Schwefeleisen zusammen, unter Bildung von Wasser und Freiwerden der Säure des Eisensalzes; oder er wirkt reducirend auf Eisenoxysalze und freies Eisenoxyd, wobei Anderthalb-Schwefeleisen und Wasser entsteht. Die beständig stattfindende Reduction von Eisenoxyd und seinen Verbindungen, durch den Kohlen- und Wasserstoff verwesender organischer Körper, liefert indessen schon eine nie versiegende Quelle von kohlensaurem Eisenoxydul. Durch die fernere Einwirkung freien Schwefelwasserstoffs auf jene einfachen Schwefelverbindungen, werden höhere Schwefelungsstufen gebildet, Polysulphurete der Alkalien, Erden und des Eisens (Schwefellebern, Anderthalb- und Zweifach-Schwefeleisen). Die Erstern zersetzen sich sofort wieder durch die Kohlensäure; der frei gewordene Schwefelwasserstoff beginnt den Kreislauf von Neuem,

welcher endlich in der Bildung des Schwefelkieses, als der beständigsten der im Schlamme vorhandenen Schwefelverbindungen, fürs Erste seinen Abschluss zu finden scheint. Es ist klar, dass, wenn dieser Process, zu dessen Beschleunigung die als Endprodukte der Gährung, Fäulniss und Verwesung auftretenden Gasarten, wie Kohlensäure, Kohlenwasserstoffgas, Schwefelwasserstoff und Wasserstoffgas, mächtig beitragen, in seiner Mannigfaltigkeit und Leichtigkeit so fortgeht, zuletzt alles vorhandene Eisen in Schwefelkies umgewandelt werden müsste, da an schwefelsauren Salzen und organischen Substanzen im Schlamm nie Mangel ist. Es ist aber, wie wir sehen, nur ein Theil des vorhandenen Eisens in Schwefelkies umgewandelt worden; es unterliegt mithin der gebildete Schwefelkies zum Theil einer regressiven Metamorphose. Wenn wir ein Stück befeuchteten Schwefelkieses der Luft aussetzen, so geht es nach und nach vollständig in Eisenvitriol über. Dieselben Bedingungen finden sich im Schlamme. Der von dem Schlammwasser aus der Luft absorbierte, so wie der unter dem Einflusse des Lichtes aus den grünen Pflanzentheilen (Charen u. dergl.) entbundene Sauerstoff leitet jene regressive Umwandlung des Schwefelkieses ein, dessen Zersetzungsprodukte, mit andern Verbindungen sich umsetzend ( $\text{FeO}, \text{SO}_3 + \text{CaO}, \text{CO}_2 = \text{FeO}, \text{CO}_2 + \text{CaO}, \text{SO}_3$ ), theils von Neuem in das Spiel des geschilderten Kreislaufs eintreten, theils in der Form von Eisenoxydhydrat fürs Erste aus demselben scheiden. Jener vorhandene Sauerstoff wirkt natürlich auch, und zwar mit noch grösserer Leichtigkeit, auf die Schwefelverbindungen der Alkalien und Erden, die er sofort, zum Theil mit Ausscheidung von Schwefel und Schwefelwasserstoff, zu Verbindungen verschiedener Säuren des Schwefels oxydirt, — eine Zersetzung, die unter Beihülfe von Kohlensäure und Wasser

weit intensiver, fast momentan erfolgt und es begreiflich macht, weshalb wir stets nur spurenweise Mengen jener alkalischen und erdigen Schwefelverbindungen vorfinden (alkalische Reaction des Schlammes), da in jedem Augenblick der Neubildung derselben, auch sofort ihre Zersetzung in mannigfaltiger Weise, stets jedoch unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff stattfindet. Diese besonders in den der Luft direkt ausgesetzten Schichten des Schlammes mit Energie vor sich gehende Zersetzung der Schwefelverbindungen, macht sich daher in der Natur im Grossen besonders bemerklich, wenn der Schlamm von der ihn vor der Luft schützenden Wasserschicht plötzlich befreit wird, wie Dr. Schrenk in seiner Schrift ein solches Beispiel anführt, indem „manche Striche in der Meeresbucht zwischen Schworbe und der Südwestküste Oesels, bei Landwinden, die die See niedrig halten, einen wahren Kloakengeruch empfinden lassen“ <sup>1)</sup>.

Es ist aber aus dem Vorhergehenden klar, dass das Doppelt-Schwefeleisen, durch das Vorhandensein jener leichter zerstörbaren, elektropositiveren Schwefelverbindungen, vor der Zersetzung gewissermassen geschützt wird und nicht eher angegriffen werden kann, als bis jene durch den Sauerstoff vollständig zerstört und die Bedingungen ihrer Neubildung weggenommen werden. Hierin findet die Anhäufung des Schwefelkieses ihren Grund. Es lässt sich ferner daraus folgern, dass die absolute Menge des Schwefelkieses im Schlamme zu verschiedenen Zeiten eine verschiedene sein muss, je nach den zu seiner Bildung und Conservirung mehr oder minder günstig zusammenstreichenden Bedingungen, dass daher, aller Wahrscheinlichkeit nach, der Schlamm im Hochsommer das Maximum an Schwefelkies und das Minimum an freiem Eisenoxyd, im Frühjahr

---

1) Schrenk a. a. O., S. 104.

dagegen, nach der Schneeschmelze, das Minimum an Schwefelkies und das Maximum an Eisenoxyd enthalten müsse, welche Folgerung durch das Experiment leicht festzustellen oder zurückzuweisen wäre.

Endlich wird aus dem Obigen folgende Erscheinung selbstverständlich: setzt man eine Portion frischen, schwarzgrünen Schlammes der Luft aus, so verliert er in wenigen Stunden seinen Schwefelwasserstoffgeruch vollständig; die stark alkalische Reaction wird schwächer und endlich ganz neutral; nach längerer Zeit, wobei man ihn immer nass erhält, geht endlich die schwarzgrüne Farbe allmählig in eine schmutzige Ocherfarbe über. Hierdurch unterscheidet sich unser Schlamm schon wesentlich von gewissen andern Schlammarten, wie z. B. von dem durch Prof. Schmidt untersuchten Salinenschlamm zu Staraja Russa, welcher, von steifeigiger Beschaffenheit, seine reine, glänzend sammetschwarze Farbe lediglich einem grossen Gehalt an Einfach-Schwefeleisen verdankt und, der Luft ausgesetzt, sich sofort von Aussen nach Innen, ohne vermittelnde Uebergangsstufen in der Farbe zu zeigen, in eine rostfarbige Masse verwandelt.

Versianlicht man sich obige Processe der Schwefeleisenbildung durch chemische Gleichungen, so ist aus diesen ersichtlich, dass weit grössere Mengen von Kohlensäure dabei entwickelt werden, als von Schwefelwasserstoff. Nimmt der Wasserstoff der organischen Substanzen ebenfalls an der Desoxydation Theil, so fällt die gebildete Kohlensäuremenge natürlich geringer aus, wird aber den Schwefelwasserstoff immer bei Weitem überwiegen, da dieser Letztere, nach seiner Bildung, zum Theil gleich wieder verwendet wird.

### Vergleichung der relativen Mengen der Schwefelverbindungen und daraus sich ergebende Folgerungen.

Vergleicht man die relativen Mengen von Schwefelwasserstoff, welche Salzsäure aus den Einfach-Schwefelmetallen (FeS) des im trockenen Zustande gedachten Schlammes auszutreiben vermag, so liefert, auf 100 Gewichtstheile trockener Masse, der Untergrund 11,83 cub. cent. SH-Gas, bei 18° C. u. 760 mm. der Obergrund 41,77 „ „ „ der Wiekenschl. 44,56 „ „ „

Hiernach scheint es, als wenn der Schlamm von Arensburg am Reichsten an Schwefelwasserstoffgas sei. Bezieht man aber, wie es der Natur der Sache nach richtiger ist, die Schwefelwasserstoffmengen auf ein gleiches Gewicht Schlamm im rohen Zustande, so geben, — für 18° C. und 760 mm., —

100 Theile roher Untergrund 6,96 cub. cent.

„ „ Obergrund 10,19 „  
„ „ Wiekenschl. 3,38 „

Der rohe Seeschlamm von Rootsiküll ist also bei Weitem reicher an Schwefelwasserstoffgas, als der Wiekenschlamm. Der Untergrund enthält das Doppelte an Schwefelwasserstoff, bei einer nicht halb so grossen Wassermenge, als der Arensburg'sche Wiekenschlamm und der Obergrund, bei  $\frac{4}{5}$  der Wassermenge des Letztern, das Dreifache an jenem Gase.

Reines, destillirtes Wasser vermag, nach Theod. v. Saussure, bei + 18° C., sein 2,5 faches Volumen an Schwefelwasserstoffgas zu absorbiren <sup>1)</sup>. Wie man sieht, ist die ganze

<sup>1)</sup> Nach Henry u. Dalton, absorbirt destill. Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur, 1 Vol., nach Gay Lussac und Thénard, bei 11,3°, drei Vol. dieses Gases (Handb. d. Chemie, von Leop. Gmelin (1852) Bd. I, S. 644).



durch Salzsäure abscheidbare Quantität Schwefelwasserstoff lange nicht hinreichend um auch nur den zehnten Theil des Schlammwassers zu sättigen und dennoch bot dasselbe, durch die grössern oder geringern Explosionen beim jedesmaligen Oeffnen der Flaschen, die Erscheinungen eines mit Schwefelwasserstoff übersättigten Wassers dar. Jener Umstand findet nun einestheils seine Erklärung darin, dass beim Oeffnen der Flaschen und dem Einfüllen des Schlammes in den Apparat ein Verlust an Schwefelwasserstoff nicht zu vermeiden war und daher die gefundene Quantität dieses Gases etwas zu gering ausgefallen ist, anderntheils aber und hauptsächlich in der Thatsache, dass die Absorptionsfähigkeit des Wassers für ein Gas desto mehr vermindert wird, je mehr andere Gase es bereits enthält; auch tragen die im Wasser gelösten festen Substanzen häufig zur Verringerung der Absorptions-

Um bei diesen differirenden Angaben durch eigene Versuche mir Gewissheit zu verschaffen, wurde reines, destillirtes Wasser durch einstündiges Durchleiten von Schwefelwasserstoffgas mit dieser Luftart gesättigt und die absorbirte Menge derselben durch Zusatz von Arsenchlorürlösung bestimmt. Das Wasser hatte die Temperatur von 15° C. und war durch Spuren ausgeschiedenen Schwefels schwach opalisirend.

I.	153,722 gr. mit SH gesättigten Wassers gaben	0,8371 gr. AsS <sub>3</sub>
II.	84,9618 „ „ „	0,4930 „
III.	83,165 „ „ „	0,4798 „

Destillirtes Wasser absorbirt hiernach, bei 15° C.,  
dem Gewicht nach: dem Volumen nach:

I.	0,226 pC. SH	I.	155,5 pC. SH
II.	0,210 pC. SH	II.	165,7 pC. SH
III.	0,239 pC. SH	III.	164,8 pC. SH

Im Mittel 0,235 pC. SH      Im Mittel 162 pC. SH

Nach diesen drei Versuchen, ist destillirtes Wasser im Stande, bei 15° C., mehr als das Anderthalbfache seines Volumens an Schwefelwasserstoffgas zu absorbiren. Es ist wahrscheinlich, dass, bei der Darstellung des Schwefelwasserstoffgases aus künstlichem Schwefeleisen, das meist zugleich mit auftretende Wasserstoffgas (von dem mechanisch beigemengten metallischen Eisen herrührend) die Neigung des Wassers, Schwefelwasserstoff zu absorbiren, vermindert, worin die vorhin erwähnte Differenz in den Angaben über diesen Punkt zum Theil begründet sein mag.

capacität bei. Das 0,5 bis 1 pC. fester Salze und, ausser diesen, noch organische Materie in Lösung führende Schlammwasser hält, ausser dem Sauerstoff und Stickstoff der absorbirten Luft, auch noch von den Algen producirt Sauerstoff, sowie Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas absorbirt, durch welches bereits vorhandene Gasgemenge seine Fähigkeit Schwefelwasserstoff aufzunehmen auf ein Minimum reducirt werden mag<sup>1)</sup>. Vorzüglich ist es die neben dem Schwefelwasserstoff stets in grösserer Menge sich bildende Kohlensäure, durch welche die vorhandenen Schwefelmetalle immerwährend zersetzt werden und das Schwefelwasserstoffgas im geschlossenen Raume dadurch in einer Weise aufgehäuft wird, die endlich bis zur Zersprengung des Gefässes geht, wofern es sonst keinen Ausweg findet<sup>2)</sup>. Es dürfte hiernach vielleicht das Schlammwasser, trotz seines so geringen Gehalts an Schwe-

1) Hierfür spricht auch folgender Versuch. Ich bereitete eine Mischung von Erd- und Alkalisalzen in demselben Verhältniss, wie solche in Tab. G. für den Schlamm der Grossen Wiek angegeben sind. An Stelle der löslichen organischen Substanz wurde Rohrzucker genommen. Die Mischung wurde mit einer dem Schlammwasser entsprechenden Menge destillirten Wassers digerirt und, nach längerem Schütteln mit Luft, mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Das klare Filtrat gab, nach einer direkten Bestimmung, 1,46 pC. bei 110° trockener Masse und 0,50 pC. feuerbeständigen Rückstands.

I. 275,5 gr. dieses künstlichen Schlammwassers gaben 0,667 gr. AsS<sub>3</sub>.

II. Nachdem abermals ein starker Strom von Schwefelwasserstoff, neben einem gleichzeitigen Strom von Kohlensäure, aus einem zweiten Gasentwickelungsapparat, in dieselbe Flüssigkeit geleitet war, gaben 222,90 gr. derselben 0,2235 gr. AsS<sub>3</sub>.

Die Flüssigkeit hatte während der Versuche die Temperatur von 16,5° C. und hatte mithin, im ersten Versuch,  $\frac{7}{10}$ , im zweiten, nur  $\frac{3}{10}$  ihres Volumens an Schwefelwasserstoffgas aufgenommen, denn sie enthielt:

nach I. 0,1003 Gewichtsproc. SH = 69,5 Volum.proc.

nach II. 0,0416 Gewichtsproc. SH = 28,8 Volum.proc.

2) Dies geschah mit einigen, vor etlichen Jahren an Prof. Schmidt gesandten, mit Schlamm aus Oesel angefüllten Flaschen. Nachdem sie, nach ihrer Ankunft, einige Monate hindurch in einem mitten im Zimmer befindlichen, verschlossenen Schranke ruhig gestanden hatten, explodirten sie mit Gewalt.

felwasserstoffgas, dennoch als mit diesem Gase gesättigt zu betrachten sein; es gehört, wie bereits erwähnt, nur sehr wenig Schwefelwasserstoffgas dazu, um dem Wasser schon einen penetranten Geruch darnach zu ertheilen <sup>1)</sup>.

Gegen die obige Behauptung, dass der Seeschlamm von Rootsiküll weit reicher an Schwefelwasserstoffgas sei, als der Wiekenschlamm, kann nun mit Grund eingewendet werden, dass in dem Wiekenschlamm, durch die Zersetzung der weit bedeutendern Menge organischer Substanzen, eine reichlichere Kohlensäurebildung bewirkt werde, welche ihrerseits eine grössere Menge von Einfach-Schwefelmetallen zur Zersetzung brächte, wodurch hier ein weit grösserer Verlust an Schwefelwasserstoff entstehen müsste, als im Seeschlamm.

Es ist klar, dass dieser Einwand nur durch eine Schwefelwasserstoffbestimmung beider Schlammarten, an Ort und Stelle selbst, am Sichersten beseitigt und entschieden werden kann. Um aber durch theoretische Erörterung der Lösung dieser Frage näher zu kommen, mögen beide Schlammarten, in Bezug auf ihren Schwefeleisengehalt, nochmals näher betrachtet werden.

Wenn zwei Schlammarten von verschiedenen Orten, die sonst dieselben physiographischen Verhältnisse zeigen, hinsichtlich eines Bestandtheils, der eine Resultirende der Aufeinanderwirkung mehrerer bekannter Ursachen ist, mit einander verglichen werden sollen, so handelt es sich zunächst um ein Maass, das beiden Schlammarten in Bezug auf jenen

1) Ohne gerade teleologischen Grundsätzen zu huldigen, kann man doch nicht umhin diese Leichtigkeit der Austreibung, Zersetzung und steten Verwendung des Schwefelwasserstoffgases im Schlamm als eine weise Anordnung der Natur anzusehen, durch welche eine zu starke Anhäufung dieses in Menge beständig sich bildenden, für die lebenden Organismen so verderblichen Körpers stets verhindert wird.

Bestandtheil gemeinschaftlich ist. Es liegt nahe jenes Maass unter den ursächlichen Bedingungen zu suchen, da alles Andere im Schlamm Befindliche, in Bezug auf jenen Bestandtheil, nur accidentell sein kann. Von den drei die Existenz des Einfach-Schwefeleisens bedingenden Körpern, — dem in Säuren löslichen Eisenoxyde des Thons, der in den schwefelsauren Salzen vorhandenen Schwefelsäure und den organischen Verwesungsresten, — erscheinen nun das Eisenoxyd und die organischen Reste, dem Einfach-Schwefeleisen gegenüber, unverhältnissmässig überwiegend, als etwas vom Zufall Abhängiges, in wechselnder und unbestimmter Quantität vorhanden. Die wichtigste und nächste Bedingung zur Bildung des Schwefeleisens, die Schwefelsäure, ist dagegen in der geringsten Quantität vorhanden und erscheint ihrer Menge nach zunächst vom Wasser des Schlammes abhängig. Werden die im frischen Schlamm gefundenen Mengen Schwefelsäure <sup>1)</sup> auf gleiche Quantitäten Wasser bezogen, so verhalten sie sich, für 10,000 Theile Schlammwasser, folgendermassen:

Rootsiküll, Untergrund	Rootsiküll, Obergrund	Arensburger Gr. Wiek
10	8	7
(Genauer wie 9,8:7,8:6,9.)		

Hieraus ist zweierlei ersichtlich:

- 1) Die bedeutende Differenz in dem Schwefelsäuregehalt eines und desselben Wassers (von Rootsiküll) weist darauf hin, dass seine relative Menge nicht von dem Wasser allein, sondern auch von einem oder mehreren andern Umständen abhängig ist.

1) D. h. der Schwefelsäuregehalt in dem salzsauren Auszuge des rohen Obergrundes und der Wiek, sowie in dem wässrigen Auszuge des Untergrundes; denn die  $SO_3$  in der salzsauren Lösung des Untergrundes ist offenbar aus dem Schwefelkies durch das Glühen an der Luft entstanden.

2) Da Seewasser (als welches das Schlammwasser von Rootsiküll zum Theil zu betrachten ist) von dem Salzgehalte des Schlammwassers im Allgemeinen 0,005 bis 0,01 pC. an Schwefelsäure zu enthalten pflegt, so rührt  $\frac{6}{7}$  bis  $\frac{9}{10}$ , d. h. fast die ganze Schwefelsäurequantität im Schlamme, von einer andern Quelle her, als welche sich zunächst die organischen Substanzen darbieten, welche die zum Bau ihrer einstigen Organisation zugehörig gewesenen schwefelsauren Salze geliefert haben.

Beziehen wir daher die im frischen Schlamme gefundenen Mengen von Schwefelsäure der Salze auf gleiche Quantitäten organischer Substanzen, so erhält man auf 100 Theile derselben an Schwefelsäure:

Rootsiküll, Untergrund	Rootsiküll, Obergrund	Arensburger Gr. Wiek
2,23	1,99	2,24

Durch die Uebereinstimmung dieser Zahlen, wird die eben ausgesprochene Ansicht über die Herkunft des bei Weitem grössern Theils der Schwefelsäure im Schlamme von den darin befindlichen organischen Resten bestätigt; auch zeigen diese Zahlen an, dass diese organischen Reste, zur Zeit der Analyse, sich auf einem gleichen Grade der Zersetzung befunden haben, wie sich dies auch schon aus der mikroskopischen Betrachtung ergab.

Beziehen wir nun das von der Schwefelsäure herrührende, im Schlamm gefundene, Schwefeleisen ebenfalls auf die organische Substanz, als den bei Weitem grössern und sicherern Maassstab, so ist das Verhältniss der beiden Schwefelverbindungen, auf 100 Theile organischer Substanz,

	Einf.-Schwefeleisen	Schwefelkies	Verhältniss v. FeS zu FeS <sub>2</sub>
im Untergrund 1)	1,39	9,57	1 : 6,8
im Obergrund	1,39	10,10	1 : 7,2
im Schlamm d. Wiek	0,44	8,71	1 : 19,7

Berücksichtigt man bei Betrachtung dieser Verhältnisse zugleich die äussern Umstände, unter denen der in den drei Flaschen sich befindende Schlamm gestanden hat, Verhältnisse welche in allen Stücken, — bis auf den einen Umstand, dass mit der Analyse des Untergrundes begonnen wurde, die des Obergrundes einen Monat darauf und die des Schlammes der Gr. Wiek  $3\frac{1}{2}$  Monate später erfolgte, — einander vollkommen gleich waren, so dürfte sich zunächst als erste und wichtigste Folgerung ergeben, dass während des Stehens des Schlammes in den verschlossenen Gefässen, eine zunehmende und fortdauernde Umwandlung des Einfach-Schwefeleisens in Schwefelkies stattgefunden habe, was insofern bemerkenswerth ist, als dieselbe der gewöhnlichen Annahme, dass Schwefelkies, bei Gegenwart von freiem Eisenoxyd, unter solchen Umständen allmählig in Einfach-Schwefeleisen sich verwandeln müsse, geradezu entgegen ist<sup>2)</sup>. Es kann mithin Schwefelkies, bei Ausschluss der Luft und Gegenwart von Eisenoxyd und Wasser, nicht nur sehr gut bestehen, sondern, wofern die Bedingungen dazu da sind, sich noch an Quantität vermehren.

Die relativen Mengen des Einfach-Schwefeleisens sind, wie ersichtlich, im Obergrunde und Untergrunde einander gleich.

1) Der in der Tab. G angegebene Schwefelkiesgehalt muss um 0,0629 vermehrt werden, als der in der salzsauren Lösung befindlichen Schwefelsäure entsprechend, wodurch dessen Menge 0,3018 beträgt.

2) Dieses Vorhandensein freien Eisenoxyds, neben Einfach-Schwefeleisen, mag hauptsächlich der Grund gewesen sein, weshalb man bis jetzt bei Schlammanalysen nie auf Eisenkies prüfte.

Beziehen wir ferner die Menge der einzelnen Schwefelverbindungen auf den ganzen vorhandenen Eisenoxydgehalt:

	Verhältniss des Einfach-Schwefeleisens zur ganzen Eisenoxydmenge.	Verhältniss des Eisenkieses zum ganzen Eisenoxydgehalt.
im Untergrund . .	1 : 14,9	1 : 2,1
im Obergrund . .	1 : 19	1 : 2,6
im Schlamm d. Gr. Wiek	1 : 26	1 : 1,3

Hieraus und aus dem Vorigen ist ersichtlich, dass in dem in verschlossenen Gefässen längere Zeit enthaltenen Schlamm die Menge des Schwefelkieses und Eisenoxyds mit der Zeit, auf Kosten des Einfach-Schwefeleisens, stets zunimmt und dass die Menge des Letztern ursprünglich eine weit grössere gewesen ist. Diese Vorgänge sind aus dem früher Erörterten leicht erklärlich: die unter einem hohen Druck stehende, stets sich bildende Kohlensäure, welche nicht entweichen kann, zersetzt das Einfach-Schwefeleisen ziemlich rasch, dessen Neubildung aus den schwefelsauren Salzen nur sehr langsam und allmählig wieder erfolgt, wie dies aus den von Bischof, Vogel u. A. deshalb angestellten Versuchen sich ergibt.

#### IV. Resultate der Schlammanalysen.

Kehren wir nun zur Betrachtung der analytischen Resultate zurück. Es ist schon erwähnt worden (p. 49), wie ungleich die Mengen von Schwefelsäure und Eisenoxyd in der salzsauren Lösung ausfielen, je nachdem der Schlamm vorher geglüht worden war oder nicht. Die ganze Menge der Schwefelsäure in der salzsauren Lösung des Untergrundes = 0,041 gr., sowie mindestens 0,0376 gr. der Schwefelsäure des geglühten Obergrundes, sind durch das Glühen aus dem Schwefelkies gebildet worden. Ebenso überwiegt die Eisenoxydmenge im geglühten Obergrunde diejenige im frischen bedeutend.

Hinsichtlich der Chlorbestimmung des Untergrundes erhellet, nach S. 14, dass die gefundene Menge Chlors zu gering ausfallen musste: mir stand leider kein Material zu Gebote, um dieselbe für sich zu wiederholen.

Eine Bestimmung des im Schlamm unzweifelhaft in grösserer Quantität als im Seewasser vorhandenen Broms, Jods und Fluors musste aus begreiflichen Gründen unterbleiben.

Dagegen prüfte ich, geleitet durch die Angaben Pfaff's und Klaproth's<sup>1)</sup>, welche im Sande der Ostsee einen Gehalt an Titaneisen vorfanden, sowie durch die Mittheilungen des Fürsten von Salm-Horstmar<sup>2)</sup>, der in jeder von ihm untersuchten Ackererde, so wie auch im Sande des Nordseeufers, einen bis 1 pC. steigenden Titansäuregehalt gefunden zu haben angibt, die sämmtlichen, aus dem Schlamm durch die Analyse abgeschiedenen Kieselerdemengen im unlöslichen Rückstande sowohl, wie die in Salzsäure und Soda löslichen, auf den genannten Bestandtheil, habe aber nie die geringsten Spuren von Titansäure finden können, obwol, bei Zusatz von 0,001 bis 0,0005 geglühter Titansäure, dieselbe sich stets deutlich zu erkennen gab.

Unter den in Salzsäure löslichen Substanzen, ist vor allen Dingen das ganz regellose Verhältniss von Kalk und Magnesia in allen drei Schlammarten auffallend (s. Tab. F.). Es verhält sich die Menge der Magnesia zum Kalk,

im Untergrunde, wie . .	1 : 3,9
im geglühten Obergrunde	1 : 25,5
im frischen Obergrunde .	1 : 6,9
im fr. Schlamm der Wiek	1 : 0,4

<sup>1)</sup> Beiträge zur chemischen Kenntniss der Mineralkörper, von M. H. Klaproth (1810) Bd. 5, S. 210.

<sup>2)</sup> Salm-Horstmar in Erdmann's Journ. Bd. 54 S. 129.

Diese Unregelmässigkeiten werden zum Theil leicht begreiflich, wenn man berücksichtigt, dass wir es mit einem mechanischen Gemenge zu thun haben, wo einige Kalkstein- oder Dolomitkörner mehr oder weniger in der zur Analyse angewandten Portion, bei der, im Verhältniss zur ganzen Schlammmasse, geringen Menge löslicher Substanzen, bedeutende Verschiedenheiten hervorbringen müssen. Ob das auffallend umgekehrte Verhältniss des Kalkes zur Magnesia im Wiekenschlamme auch aus dem eben genannten Grunde herzuleiten sei, oder ob es auf einem Fehler der Analyse, oder endlich in den petrographischen Verhältnissen des Wiekenschlammes beruhe, mag dahingestellt sein.

Hinsichtlich der absoluten Mengen von Kalk und Magnesia, welche zur Lösung gelangt sind, ist es gewiss bemerkenswerth, dass im geglühten Obergrunde weit weniger von diesen beiden Körpern von der Salzsäure aufgenommen wurden, als in dem rohen; s. Tab. F.

Ferner ist die sehr bedeutende Menge in kohlensaurem Natron löslicher Kieselerde und in Salzsäure löslicher Thonerde, neben den Alkalien, erwähnenswerth. Dieselbe beruht, wie bereits erwähnt, auf dem Vorhandensein durch Säuren aufschliessbarer Alkali- und Thonerdesilikate, als resultirendes Endprodukt der Verwitterung (Hydratation) krystallinischer Gesteine.

Dass die Kieselerde nicht von den Infusorien herrühre, wird dadurch bewiesen, dass die Menge der Letztern, mit Ausnahme derer im Wiekenschlamme, bei Weitem zu gering war, als dass sie die angegebenen Quantitäten der in der Sodalösung löslichen Kieselerde hätte liefern können, sowie dadurch, dass diese Infusorien nach dem Sieden in jener Lösung, obgleich theilweise mechanisch zertrümmert, dennoch chemisch unver-

letzt, sich wieder vorfanden. Die feinen, scheinbar gekammerten, verschiedenartigen *Naviculazellen*, sowie die in der Mitte mit feinen Löchern versehenen, am Rande gestreiften *Campylodiscusscheiben*, zeigten sich ohne sichtliche Corrosion. Die kleinen Quarzkörnchen dagegen (am Wiekenschlamme beobachtet) waren durch jene Operation sichtbar angegriffen worden. Ihre runden, abgestumpften Kanten und Ecken waren scharf und spitz, ihr Bruch muschliger geworden als vorher. Dies beweist, dass die Quarzkörnchen selbst in geringer Menge amorphe Kieselerde enthalten haben müssen;

Es ist ferner bemerkenswerth, dass, in Bezug auf die Menge der Kieselerde, Thonerde und der Alkalien, im Obergrunde gerade das Umgekehrte von dem stattfindet, was in Bezug auf den Kalk- und Magnesiagehalt desselben gesagt wurde. Es sind jene Körper in dem geglühten Schlamm in weit grösserer Menge gefunden worden, als im frischen;

	Obergrund, geglüht	frisch
Kieselerde . .	1	: 0,68
Thonerde . .	1	: 0,76
Kali . . . .	1	: 0,53

Endlich finden wir noch, dass im geglühten Untergrunde, so wie höchst wahrscheinlich auch im geglühten Obergrunde, die Menge des Kaliums die des Natriums bei Weitem überwiegt, während im frisch analysirten Obergrunde und im Schlamm der Wiek gerade das Umgekehrte der Fall ist.

Das Verhältniss des Kaliums zum Natrium:

im geglühten Obergrunde . . .	1	: 0,54
im roh analysirten {	Obergrunde . .	1 : 2,5
	Wiekenschlamm	1 : 2,4

Alle diese im ersten Augenblick scheinbar so regellos wechselnden Mengen der in die salzsaure Lösung übergegangenen Körper finden nun aber in den Versuchen Völker's ihre befriedigende Erklärung <sup>1)</sup>. Nach diesen Versuchen, gibt alkalihaltiger Thon, wenn er bis zur Zerstörung der ihm beigemengten organischen Substanzen gegläht wird, weit mehr lösliche Bestandtheile an Säuren ab, als im frischen Zustande. Dabei wird besonders das Kali in weit höherem Grade löslich gemacht, als das Natron, während die löslichen Mengen des Kalks ausserordentlich variiren, was Völker dadurch erklärt, dass die Alkalisilikate des Thons (Glimmer, Feldspath) mit dem kohlensauren Kalk desselben, beim Glühen, ähnlich wie bei der Aufschliessung von Silikaten durch kohlensauren Baryt, zu Kalksilikaten und Alkalicarbonaten theilweise sich umsetzen, wobei die gebildeten Kalksilikate, je nach der Dauer und Stärke der angewandten Temperatur, in sehr wechselnder Zusammensetzung erhalten werden und daher in Säuren von ungleicher Löslichkeit sind. Was nun Völker vom Kalk nachgewiesen hat, das dürfte, nach dem Obigen, auch von der dem Kalk im chemischen Verhalten so ähnlichen Magnesia gelten.

Diese von Völker beobachteten Thatsachen sind in gutem Einklange mit den Erscheinungen, welche die Schlammanalyse darbot, wie man dies z. B. in der nähern Vergleichung der Resultate beim geglähten und ungeglähten Obergrunde wahrnehmen wird, wobei nur noch zu bemerken ist, dass die so wechselvollen Mengen des Kalks und der Magnesia vielleicht weniger von der ungleichen Mengung der Schlammbestandtheile, als vielmehr von der ungleichmässig aufschliessenden

Wirkung jener Körper bei der angewandten Temperatur herühren. Betrachtet man ferner Bodenanalysen eines und desselben Terrains, so wird man die eben ausgesprochenen Ansichten vielfach bestätigt finden.

Dass endlich die im Schlamm direkt bestimmten Mengen der Kohlensäure, mit der an die Basen berechneten, wenig Gemeinschaft haben könne, ist nach dem Vorhergehenden von selbst klar. Die gefundene Kohlensäuremenge ist im Untergrunde und im Schlamm der Wiek kleiner, im Obergrunde aber grösser, als die berechnete. Offenbar ist ein Theil der an die Kohlensäure berechneten Basen, theils an Kieselsäure, theils an die durch die Sodalösung in so reichlicher Menge ausgezogenen Huminsäuren gebunden gewesen, welche Letztern, durch die vorhergehende Behandlung mit Salzsäure, aus ihren Kalkverbindungen, als welche sie theilweise vorhanden waren, ausgeschieden wurden. Die in dem Schlammwasser reichlich gelöste, demselben eine gelbliche Färbung mittheilende organische Substanz weist, neben der alkalischen Reaction, auf ein Vorhandensein löslicher humussaurer, quellsaurer u. dgl. Salze hin. Die Kohlensäuremenge selbst wird bei der direkten Bestimmung eher zu gross, als zu gering ausgefallen sein, da durch das Sieden mit Salzsäure eine kleine Quantität der organischen Verwesungsreste in Kohlensäure übergeführt worden sein mag, durch welche Operation auch die Menge der eigentlich sogenannten Modersäuren (in Soda löslich) gewiss noch vermehrt wurde.

#### **Ergebnisse für die bei Schlammanalysen anzuwendende Methode.**

Es dürfte sich aus dem Vorhergehenden zur Genüge ergeben, dass die noch sehr herrschende Gewohnheit, Analysen von

1) Völker in Erdmann's Journ. Bd. 56, S. 159 ff.

Schlamm- und Erdarten (Torf u. dgl.) in Form chemischer Verbindungen mitzutheilen, eine durchaus verwerfliche sein möchte, und dass andertheils auf die Mittheilung der angewandten Methode ein grösseres Gewicht zu legen sei, als es gewöhnlich zu geschehen pflegt. Hinsichtlich des erstern Punktes, werden wir nie im Stande sein die sämmtlichen, so mannigfaltigen Verbindungsweisen der in einem Schlamm- oder Erdgemenge vorhandenen Körper quantitativ angeben zu können<sup>1)</sup> und die deshalb bis jetzt stillschweigend geltende Uebereinkunft, in solchen Fällen, die Säuren und Basen nach den wahrscheinlichsten Ansichten ihrer Zusammenordnung, oder aber nach den Graden chemischer Verwandtschaft miteinander verknüpft mitzutheilen, hat nur Verwirrung, Ungenauigkeit und Täuschung in ihrem Gefolge, da solche Zusammenordnungen jedenfalls nur für einzelne Verbindungen quantitativ wahr sein können.

Hinsichtlich des zweiten Punktes, die angewandte Methode betreffend, wird die Mittheilung derselben besonders wichtig, wenn man darauf ausgeht, die Resultate der von verschiedenen Chemikern ausgeführten Untersuchungen eines Gegenstandes miteinander zu vergleichen, oder aber wenn man es unternimmt, auf die Ergebnisse einer Bodenuntersuchung hin, Schlüsse auf die Nährfähigkeit, auf das relative

---

1) So z. B. war die in Bodenanalysen etc. gewöhnlich in dem in Salzsäure unlöslichen Rückstände in einen Haufen zusammengeworfene gesammte Menge von  $\text{SiO}_2$  in den verschiedensten Formen und Verbindungsweisen vorhanden gewesen: 1) als  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ , Verwitterungsprodukt von Silikaten; 2) amorphe  $\text{SiO}_2$ , durch Wasserabgabe aus der vorhergehenden entstanden; 3)  $\text{SiO}_2$  als Quarz; 4)  $\text{SiO}_2$  an verschiedene Basen gebunden, theils in Wasser oder Säuren lösliche, theils in Säuren unlösliche Silikate bildend; 5)  $\text{SiO}_2$  den Infusorienpanzern oder dem Pflanzenparenchym (Epidermis) angehörig. Aehnliches gilt, mehr oder weniger, von jedem andern der in einem solchen Gemenge befindlichen Körper.

Verhältniss der agronomisch wirksamen Bestandtheile, auf die Zusammensetzung, oder gar auf die Entstehung und Bildung jenes Bodens zu bauen. Abgesehen von der Unwahrscheinlichkeit, in der Probe einer Schlamm- oder Erdart eine die genaue Zusammensetzung des ganzen von derselben eingenommenen Terrains repräsentirende Mengung vor sich zu haben, werden die aus der Analyse jener Probe gezogenen Schlüsse vollends unrichtig ausfallen, wenn eine Methode angewendet wird, durch welche einzelne Bestandtheile nicht der Wahrheit gemäss gefunden werden können, oder durch welche selbst die Zusammensetzung des Schlammes oder der Erdart in einer Weise verändert wird, wie sie sich im natürlichen Zustande keineswegs vorfindet.

Hiernach wären, bei der Ausführung von Boden- und Schlammanalysen, folgende Punkte sehr zu berücksichtigen:

- 1) Da, wie wir gesehen haben, Schwefelkies neben Eisenoxyd und organischen Substanzen sehr wohl zu bestehen im Stande ist, so müsste stets auf das mögliche Vorhandensein jener Verbindung Rücksicht genommen werden. Im Torfe wenigstens, wo, nach den vorhandenen Analysen, meist eine so reichliche Menge von schwefelsauren Salzen, neben vielem Eisenoxyd und organischer Substanz gefunden wurde, mithin alle Bedingungen zur Bildung des Schwefelkieses in reichlichem Maasse vorhanden sind, dürfte es fast gewiss sein, dass dieser Körper sich stets vorfinde.
- 2) Wo Schwefelkies vorhanden ist, kann mithin die Schwefelsäure der Salze nicht im salpetersauren Auszuge bestimmt werden, wie dies häufig geschehen ist, und es wird ein bedeutender gefundener Schwefelsäuregehalt oft hierin seinen Grund haben.

3) Um die chemische Natur eines Ackerbodens oder eines Schlammes kennen zu lernen, ist es nothwendig denselben im frischen oder getrockneten, keineswegs aber im geglühten Zustande zur Analyse zu verwenden, wie dies gewöhnlich zu geschehen pflegt, wenn eine grosse Menge den Gang der Analyse störender organischer Substanzen zugegen ist. Es sind Mittel vorhanden und werden noch mehr Mittel gefunden werden, um alle aus der Gegenwart organischer Substanzen entspringenden Uebelstände zu beseitigen. War aber der Schlamm, der Torf, das Erdgemenge vorher geglüht, so wird, bei Gegenwart von Schwefelkies und alkalihaltigem Thon, oder auch nur eines dieser beiden Körper, durch Oxydation und Aufschliessung stets ein unrichtiges Resultat erhalten werden, und dies um so mehr, je alkalihaltiger der Thon war und je länger das Glühen dauerte. Es wird dann stets, bei der nachfolgenden Behandlung mit Säuren, die Menge der Schwefelsäure, der löslichen Kieselerde, des Eisenoxyds, der Thonerde und der Alkalien zu gross, die Menge des Kalks und der Magnesia aber in sehr veränderlicher Weise und viel geringer gefunden werden, als dieselben ihrer Natur nach in jenen Erdarten vorhanden sind.

## V. Betrachtung der von Andern ausgeführten Analysen unseres Schlammes.

Wenden wir uns nun zu den bereits über den Schlamm von Andern veröffentlichten Analysen, behufs einer Vergleichung, so zeigt sich eine solche, mit den von Grindel und Trapp angestellten, völlig unthunlich.

### A. Grindel's Analyse.

Grindel <sup>1)</sup>, der seine Untersuchung des Badeschlammes von Rootsiküll zu einer Zeit unternommen hatte (1824), wo man bereits im Besitz der Kenntniss sehr sicherer und hinreichend genauer analytischer Operationen war, beschreibt seine angewandte Methode sehr ausführlich, wünscht jedoch am Schlusse selbst eine künftige genauere Untersuchung, „da die seinige nur in Beziehung auf die medicinische Anwendung des Schlammes unternommen wurde“.

Durch das Erhitzen von 4 Pfd. Schlamm, für sich, in einer Retorte, und Einleiten der unter heissem Wasser aufgefangenen Gase in eine essigsäure Bleilösung und darauf in eine Auflösung von „Ammonium und kohlensaurem Kalk“, wurden die Mengen von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure bestimmt, deren Menge er auf 14 Cubikzoll Hydrothiongas und 5 Cubikzoll Kohlensäure schätzt.

4 Pfd. des feuchten Schlammes wurden darauf mit destillirtem Wasser erschöpft und die, durch das Verdampfen dieses wässrigen Auszuges, erhaltenen 33 Gran trockenen festen Rückstands mit Alkohol digerirt, an welchen sie 7 Gran abgaben.

Diese alkoholische Lösung, zur Trockne verdunstet, wieder in Wasser gelöst, gab, mit Schwefelsäure erwärmt, salzsaure Dämpfe aus und, nach dem Erkalten, einen Niederschlag von Gyps, nach dessen Abscheidung die Talkerde durch kohlensaures Kali gefällt wurde.

Die in Alkohol unlöslichen 25 Gran wurden in Wasser gelöst, filtrirt und durch salpetersaures Silber gefällt, wodurch Grindel 41 Gran Chlorsilber erhielt; der in Wasser unlös-

---

<sup>1)</sup> Grindel in Hufeland's Journal, 1828, Bd. V, S. 30.



3) Um die chemische Natur eines Ackerbodens oder eines Schlammes kennen zu lernen, ist es nothwendig denselben im frischen oder getrockneten, keineswegs aber im geglühten Zustande zur Analyse zu verwenden, wie dies gewöhnlich zu geschehen pflegt, wenn eine grosse Menge den Gang der Analyse störender organischer Substanzen zugegen ist. Es sind Mittel vorhanden und werden noch mehr Mittel gefunden werden, um alle aus der Gegenwart organischer Substanzen entspringenden Uebelstände zu beseitigen. War aber der Schlamm, der Torf, das Erdgemenge vorher geglüht, so wird, bei Gegenwart von Schwefelkies und alkalihaltigem Thon, oder auch nur eines dieser beiden Körper, durch Oxydation und Aufschliessung stets ein unrichtiges Resultat erhalten werden, und dies um so mehr, je alkalihaltiger der Thon war und je länger das Glühen dauerte. Es wird dann stets, bei der nachfolgenden Behandlung mit Säuren, die Menge der Schwefelsäure, der löslichen Kieselerde, des Eisenoxyds, der Thonerde und der Alkalien zu gross, die Menge des Kalks und der Magnesia aber in sehr veränderlicher Weise und viel geringer gefunden werden, als dieselben ihrer Natur nach in jenen Erdarten vorhanden sind.

## V. Betrachtung der von Andern ausgeführten Analysen unseres Schlammes.

Wenden wir uns nun zu den bereits über den Schlamm von Andern veröffentlichten Analysen, behufs einer Vergleichung, so zeigt sich eine solche, mit den von Grindel und Trapp angestellten, völlig unthunlich.

### A. Grindel's Analyse.

Grindel <sup>1)</sup>, der seine Untersuchung des Badeschlammes von Rootsiküll zu einer Zeit unternommen hatte (1824), wo man bereits im Besitz der Kenntniss sehr sicherer und hinreichend genauer analytischer Operationen war, beschreibt seine angewandte Methode sehr ausführlich, wünscht jedoch am Schlusse selbst eine künftige genauere Untersuchung, „da die seinige nur in Beziehung auf die medicinische Anwendung des Schlammes unternommen wurde“.

Durch das Erhitzen von 4 Pfd. Schlamm, für sich, in einer Retorte, und Einleiten der unter heissem Wasser aufgefangenen Gase in eine essigsäure Bleilösung und darauf in eine Auflösung von „Ammonium und kohlensaurem Kalk“, wurden die Mengen von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure bestimmt, deren Menge er auf 14 Cubikzoll Hydrothiongas und 5 Cubikzoll Kohlensäure schätzt.

4 Pfd. des feuchten Schlammes wurden darauf mit destillirtem Wasser erschöpft und die, durch das Verdampfen dieses wässrigen Auszuges, erhaltenen 33 Gran trockenen festen Rückstands mit Alkohol digerirt, an welchen sie 7 Gran abgaben.

Diese alkoholische Lösung, zur Trockne verdunstet, wieder in Wasser gelöst, gab, mit Schwefelsäure erwärmt, salzsaure Dämpfe aus und, nach dem Erkalten, einen Niederschlag von Gyps, nach dessen Abscheidung die Talkerde durch kohlensaures Kali gefällt wurde.

Die in Alkohol unlöslichen 25 Gran wurden in Wasser gelöst, filtrirt und durch salpetersaures Silber gefällt, wodurch Grindel 41 Gran Chlorsilber erhielt; der in Wasser unlös-

---

1) Grindel in Hufeland's Journal, 1828, Bd. V, S. 30.

liche Theil dieses Alkoholrückstands bestand aus 4 Gran koh-  
lensaurem Kalk und 3 Gran Gyps.

Der mit Wasser erschöpfte Schlamm wurde nun mit Salz-  
säure ausgezogen, die Flüssigkeit, nach der Sättigung mit  
Kali, durch bernsteinsaures Natron gefällt und 42 Gran ge-  
glühtes Eisenoxyd erhalten. Vergleichende Versuche mit „eisen-  
haltigem blausauren Kali“ gaben ähnliche Resultate.

Hiernach sind die Bestandtheile des Schlammes in 4 Pfun-  
den, nach Grindel's Angabe:

Schwefelwasserstoffgas	14 Cubikzoll.
Kohlensäure . . . .	5 —
Atmosphärische Luft . .	0,7 —
Kohlensaurer Kalk . . .	4 Gran.
Magnesia . . . . .	1,3 —
Schwefelsaurer Kalk . .	3 —
Salzsaurer Kalk . . . .	8 —
Salzsaures Natron . . .	15 —
Eisenoxyd . . . . .	38—40 —

Der übrige Rückstand des Schlammes bestand aus Resten  
von Seepflanzen und Kieselerde.

Die Gesamtmenge der vom Wasser extrahirten Substan-  
zen des rohen Schlammes betrug somit 0,143 pC: des Letz-  
tern (das Pfund zu 12 Unzen g<sup>o</sup> rechnet); die Menge des  
gelösten Eisenoxyds 0,182 pC.; offenbar verhinderten die in  
die salzsaure Lösung übergegangenen organischen Substanzen  
die Fällung des Eisens zum grössten Theile.

Ich habe diese den Anforderungen der Wissenschaft  
schon lange nicht mehr genügende Analyse hauptsächlich  
um deswillen mit allen analytischen Angaben Grindel's  
mitgetheilt, weil die Resultate derselben, bis auf unsere  
Tage, in fast sämtliche grössere balneologischen Werke

(Osann, Sachse, Simon etc.) übergegangen sind, in  
denen der Rootsiküll'sche „Schwefelmineralschlamm“  
unter seinen Namensvettern eine Rolle spielt. Ueberhaupt  
bedürften die in jenen Werken aufgeführten Schlammanalysen,  
da sie meist schon sehr veraltet sind, einer gründlichen Re-  
vision und theilweisen Ausscheidung.

### B. *Trapp's Analyse und Eichwald's Ansichten und Verfahrungsweise.*

Die über den Seeschlamm von Hapsal von Hrn. Dr.  
Eichwald, in seiner bereits citirten Abhandlung, mitgetheilte  
Analyse des Hrn. Trapp <sup>1)</sup> ist in ihren fertigen Resultaten,  
ohne weitere Angabe der analytischen Data, aufgeführt. Zu-  
folge derselben, sind in 100 Theilen bei 100° trockenen See-  
schlammes enthalten:

Kieselsaures Kali . . .	1,1
Kieselsaure Thonerde . .	70,9
Kieselsaure Magnesia . .	4,8
Kieselsaurer Kalk . . .	3,8
Schwefelsaures Natron . .	1,1
Schwefelsaure Magnesia .	1,6
Phosphorsaures Eisenoxyd	0,8
Kohlensaures Eisenoxydul	4,5
Schwefelsaurer Kalk . .	1,7
Chlornatrium . . . . .	2,0
Organische Stoffe . . .	7,5
Verlust . . . . .	0,2
	<hr/>
	100,0

<sup>1)</sup> Trapp, in Eichwald's drittem Nachtrag zur Infusorien-Kunde  
Russlands, S. 421.

Dieses wunderbare Durcheinander kieselaurer und schwefelsaurer Verbindungen, neben phosphorsaurem Eisenoxyd, kohlensaurem Eisenoxydul, Kochsalz und organischen Stoffen, ohne irgend eine Spur freier Kieselsäure, kohlenaurer Erden und Schwefeleisens, würde, wenn es sich so verhielte, den Hapsaler Schlamm zu einer geologisch ungemein merkwürdigen Bildung erheben, deren genaueres Studium von Wichtigkeit in seinen Erfolgen sein müsste. Nehmen wir aus dieser Zusammenstellung diejenigen Verbindungen, von welchen mit einiger Wahrscheinlichkeit voranzusetzen ist, dass sie sicher bestimmt wurden und der Vergleichung fähig sind, behufs einer solchen heraus, so finden wir in dem bei 100° trockenen Hapsaler Schlamm 2,68 pC. an Basen gebundener Schwefelsäure, 1,21 pC. Chlor, 7,5 pC. organischer Substanzen und gegen 7,4 pC. in Wasser löslicher Verbindungen. Die Schwefelsäuremenge übertrifft solche im trockenen Schlamme von Rootsiküll um das Zwölfwache, im Schlamme von Arensburg um das mehr als Dreifache; hieraus wäre zu schliessen, dass dieselbe nach dem Glühen des Schlammes und vielleicht im salpetersauren Auszuge bestimmt wurde. Nach der Menge der organischen Substanzen zu urtheilen, würde der Hapsaler Schlamm dem von Rootsiküll in seiner Zusammensetzung nahe kommen und die bei Weitem grössere Chlormenge nur die grössere beigemischte Wassermenge anzeigen.

Es möge uns endlich gestattet sein Einiges aus der Abhandlung des Hrn. Dr. Eichwald, die in ihrem chemischen Theile von Unrichtigkeiten und Ungenauigkeiten aller Art erfüllt ist, theils zur Abwehr gewisser leichtfertiger, von deren Verfasser erhobener Beschuldigungen, theils weil der Gegenstand selbst in direkter Beziehung zu den hydrognostischen Verhältnissen

des Ostseewassers und dadurch zum Schlamme steht, hier näher zu betrachten:

In dem Seewasser von Hapsal fand Eichwald weder Jod noch Brom. Ein solches Resultat, zu dem er gelangte, ist nun, nach den von ihm ausführlich mitgetheilten (a. a. O., S. 418 u. 419), in ganz unpassender Weise angestellten Versuchen, sehr wohl erklärlich. Beide in keinem Seewasser fehlenden Körper gehen auch unserer Ostsee nicht ab, und zwar ist das Brom darin in weit grösserer Menge vorhanden, als das nur in Spuren nachweisbare Jod (vergl. die Analyse des Revaler Seewassers, in der kleinen Schrift meines Vaters: „Das Seebad zu Pernau“ etc., S. 47, und die Analyse des Seewassers bei Chudleigh, von Prof. Schmidt, in Schrenk's Abhandlung, S. 107).

In Bezug auf die von meinem Vater ausgeführte Analyse des Seewassers von Hapsal, sagt Eichwald, S. 418, a. a. O.:

„Da Göbel diese Untersuchung mit dem Wasser anstellte, das ihm von Hapsal aus zugeschickt ward, so konnte leicht durch Verwesung der organischen Stoffe in ihm eine neue Verbindung entstanden sein und dadurch die chemische Analyse getrübt werden.“

Diese Befürchtung ist eine ganz ungegründete. Klares Seewasser, in wohl verschlossenen Flaschen verwahrt, zersetzt sich im Laufe weniger Wochen höchstens durch Reduction einer mittelst der Wage nicht nachweisbaren Spur der schwefelsauren Salze, durch die Fäulniss mikroskopischer Organismen. Wäre Hrn. Eichwald's Befürchtung gegründet, so hätte eine solche „Entstehung neuer Verbindungen“ auch in jenem Wasser stattfinden müssen, welches er selbst zur Untersuchung mit nach St. Petersburg nahm, wenschon dasselbe, nach S. 420 seines Berichts, „stark“, nach S. 422, „bis auf den vierten

Theil“ (des Volumens oder Gewichts?) eingedampft war, durch welche Operation die desoxydirende Wirkung darin enthaltener organischer Substanzen keineswegs beeinträchtigt wird. Uebrigens ist in der von ihm mitgetheilten Analyse des Seewassers von Hapsal weder qualitativ noch quantitativ ein Gehalt an organischer Substanz angegeben.

Dass mein Vater endlich die Untersuchung des Seewassers von Hapsal mit Proben desselben vornahm, die ihm von Hapsal aus durch eine Person von moralischer Zuverlässigkeit zugeschickt wurden, kann nichts Befremdendes haben. Aus begreiflichen Gründen, können die wenigsten Seewasseranalysen an Ort und Stelle selbst vorgenommen werden; fast alle sind mit übersandtem oder selbst mitgebrachtem Wasser, welches also eine kürzere oder längere Zeit hindurch in verschlossenen Gefäßen gestanden hatte, gemacht worden. So analysirte Marchand das Wasser des Todten Meeres, welches zwei Jahre vorher von v. Kunowski mitgebracht worden war, Regnault das ihm von Laurens überschickte Wasser des Mittelländischen Meeres, Jackson das von Wilkes an verschiedenen Stellen und in verschiedenen Tiefen des Atlantischen Oceans geschöpfte Wasser; der Freiherr von Bibra schöpfte, auf seiner Reise um die Erde, Wasser von verschiedenen Stellen beider Océane, um dasselbe, nach seiner Rückkehr in Erlangen, der Untersuchung zu unterwerfen u. s. w.

Eichwald sagt ferner (a. a. O., S. 420): „Da ferner Göbel's Analyse des Seewassers von Hapsal nach einer ältern Methode gemacht ist und er den Seeschlamm gar nicht beachtet hat, so nahm ich das stark abgedampfte Seewasser und den Schlamm mit mir nach St. Petersburg, um Beides einer neuen Analyse zu unterwerfen.“

Meines Vaters Analysen des Seewassers von Hapsal und

Reval waren im J. 1842, die des Wassers von Pernau im J. 1845 gemacht worden; er hat die Methode der Analyse, sowie die analytischen Data, ausführlich in seiner obenerwähnten Schrift angegeben. Gerade deswegen werden diese Analysen immer ihren Werth behalten, weil sie, falls sich die heutigen Ansichten über die Verbindungsweise der Körper im Seewasser, oder auch die Aequivalentgewichte selbst ändern sollten, stets von Neuem controlirt werden können.

Was nun „die ältere Methode“ anbetrifft, nach der mein Vater gearbeitet haben soll, so ist mir unbegreiflich, was Hr. Eichwald eigentlich sich darunter gedacht habe. Mein Vater gibt ausdrücklich an (a. a. O., S. 46): „dass er das Chlor als Chlorsilber, die Schwefelsäure als schwefelsauren Baryt, die Magnesia als phosphorsaures Talkammoniak und den Kalk als oxalsauren Kalk abgeschieden und als kohlsauren Kalk bestimmt habe“. Er beschreibt ferner ausführlich die Bestimmung der Gesamtmenge der Chlorkalkalien und daraus die des Kaliums durch Platinchlorid, nach einer Methode, die noch bis heutzutage für eine der genauesten angesehen wird. Wir kennen nun aber auch bis auf diesen Augenblick keine schärfern und genauern Methoden, um Chlor, Schwefelsäure, Magnesia und Kalk durch Fällung zu bestimmen, als die eben-angegebenen.

Was dagegen die Methode anbetrifft, nach welcher das von Eichwald stark abgedampfte Seewasser analysirt wurde, so ist solche, wie bereits erwähnt, nicht angegeben. Nach den S. 422 angeführten Resultaten der Analyse zu urtheilen, dürfte dieselbe, ebenso wie beim Schlamm, nach gar keiner Methode geschehen sein.

Hinsichtlich des Vorwurfs, „dass mein Vater den Seeschlamm gar nicht beachtet habe“, muss ich bemerken, dass

es überhaupt gar nicht in seiner Absicht gelegen hatte, Schlammanalysen anzustellen. Sein Zweck ging lediglich dahin, die durch die chemische Analyse gefundene Zusammensetzung des Wassers unserer Ostseebäder untereinander sowol, als mit dem Wasser anderer Seebäder und Meere zu vergleichen. Er war nie selbst in Hapsal gewesen und wusste damals vielleicht Nichts von der Existenz des dortigen Schlammes, welcher überhaupt erst seit einigen Jahren die Aufmerksamkeit der Aerzte, wie des Publikums, mehr auf sich gezogen hat.

Sehen wir nun inwieweit einige der Meinungen, Schlüsse und Behauptungen Eichwald's in seinen eigenen Angaben ihre Bestätigung finden.

Herr Dr. Eichwald sagt (a. a. O., S. 420): „Dagegen scheint mir das Wasser von Hapsal viel reicher an Chlornatrium zu sein, als dies aus der Untersuchung von Göbel hervorgeht“.

Betrachten wir die von Hrn. Trapp ausgeführte Analyse, in welcher wir, unter Andern, schwefelsaures Natron und schwefelsaures Kali neben Chlorkalcium vorfinden, so ist Eichwald's Meinung in der That gerechtfertigt; denn es enthalten, nach der Analyse des Seewassers von Hapsal, 100 Theile der trockenen Salze desselben nicht weniger denn 90,2 Th. Chlornatrium, die, wenn man das als Glaubersalz angegebene Chlornatrium, wie nothwendig geschehen muss, hinzurechnet, 91,27 Theile betragen, — ein Verhältniss, wie wir es bisjetzt noch in keinem der bekannten Meere der Erde vorfinden. In der von Mulder <sup>1)</sup> zusammengestellten Tabelle durch verschiedene

<sup>1)</sup> Mulder, Scheikundige Onderzoekingen, VI. Deel, 1de Stuck und daraus im Auszuge in Erdmann's Journ. Bd. 55, S. 502.

Chemiker ausgeführter Analysen des Wassers vom Atlantischen Ocean und der Nordsee, erschen wir, dass die Menge des Kochsalzes, in 100 Theilen trockenen Salzlückstands, nicht unter 75 Theile sinkt und 82 nicht übersteigt. Genau dieselben Grenzen zeigten sich mir bei der Durchsicht einer Anzahl hier und da zerstreut niedergelegter Analysen <sup>1)</sup> vom Wasser des Kaspischen, Schwarzen, Asow'schen, Mittelländischen (Adriatischen und Tyrrhenischen) Meeres, so wie des Indischen Oceans in den verschiedensten Graden der Länge und Breite. Was unsere Ostsee an der Ebstländischen Küste anbetrifft, so enthalten die wasserfreien Salze des Hapsaler Seewassers 81,35 pC. Chlornatrium, die des Revaler 80,37 pC., nach den Analysen meines Vaters, die des Wassers von Chudleigh, nach Prof. Schmidt, 78,10 pC., die des Wassers von Port Kunda und von Reval 78 bis 79 pC. Chlornatrium, nach neuerdings von Prof. Schmidt ausgeführten Untersuchungen.

Eichwald sagt endlich: „Der Salzgehalt (des Seewassers von Hapsal) ist auch gewiss grösser als bei Reval, das noch weiter von der Nordsee abliegt, von der die Ostsee ihren Salzgehalt bezieht, daher ist auch bei Dobberan und bei Kiel der Gehalt der Salze des Seewassers überhaupt drei Mal so bedeutend, als in Hapsal und Reval.“

Diese Notizen, welche Hr. Dr. Eichwald als ihm eigene Ideen und Folgerungen hier aufstellt, sind sämmtlich, ohne weitere Angabe der Quelle, aus meines Vaters kleiner Schrift „das Seebad bei Pernau“ entnommen. Dasselbst sind alle jene Behauptungen (die Abnahme des Salzgehalts der Ostsee, im Verhältniss der Zunahme der Entfernung von der Nordsee

<sup>1)</sup> Ausgeführt von Rose, Hasshagen, meinem Vater, Wollaston, Laurens, Vogel, Jackson, Usiglio und v. Bibra.

u. s. w.) durch die vergleichende Zusammenstellung von Analysen des Wassers verschiedener Stellen der Ostsee experimentell erwiesen <sup>1)</sup>. Woher kannte auch Eichwald den Salzgehalt des Wassers von Reval? Es existirte darüber nur die in jener Schrift niedergelegte Analyse meines Vaters. Aus der auf S. 11 dieser Schrift angegebenen Zusammenstellung des Salzgehalts im Wasser verschiedener von der Nordsee in wachsender Entfernung liegender Orte der Ostsee, geht auch in der That hervor, dass bei Dobberan und Kiel das Wasser fast dreimal so viel Salze enthält, als bei Reval und Hapsal.

Zufolge der Untersuchung des Hrn. Trapp, beträgt der Salzgehalt des Hapsaler Seewassers 1,825 pC. Dies ist nun aber keineswegs ein Drittel von dem des Seewassers bei Kiel und Dobberan, sondern übertrifft solchen noch bedeutend, indem das Wasser von Düsterbrok bei Kiel, nach Pfaff, 1,71 pC. und das bei Dobberan, nach Link, 1,68 pC. Salze enthält. Auch beträgt jene von Eichwald und Trapp mitgetheilte Salzmenge drei- bis viermal so viel, als von meinem Vater und dem Prof. Schmidt im Ostseewasser gefunden wurde (nämlich 0,4 bis 0,6 pC.).

Es möge an dem bisher Erörterten genügen.

### C. Analysen des Prof. Schmidt.

Betrachten wir endlich die beiden von Prof. Schmidt ausgeführten, in Dr. Schrenk's Abhandlung <sup>2)</sup> mitgetheilten Analysen. Nach denselben, besteht der frische Schlamm in 100 Theilen :

1) Siehe „Seebad von Pernau“ S. 8, 11 und die angehängte Tabelle.

2) Schrenk a. a. O., S. 104.

	Schlamm der Kl. Wiek auf Oesel.	Schlamm von Hapsal.
Einfach-Schwefeleisen . . . . .	2,575	1,961
Kohlensaurer Kalk . . . . .	1,464	1,445
Schwefelsaurer Kalk . . . . .	0,171	0,054
Schwefelcalcium . . . . .	0,024	0,045
Schwefelammonium . . . . .	0,018	—
Schwefelsaure Magnesia . . . . .	—	0,036
Chlormagnesium . . . . .	0,240	—
Chlorkalium . . . . .	0,391	0,048
Chlornatrium . . . . .	0,147	0,163
Phosphorsaurer Kalk . . . . .	0,002	0,002
Phosphorsaure Magnesia . . . . .		
Jod- und Bromnatrium . . . . .	Spuren	Spuren
Silikate {	Kieselsäure . . . . .	62,725
	Thonerde . . . . .	
	Eisenoxyd . . . . .	
	Kalk, Magnesia . . . . .	
	Kali, Natron . . . . .	
Organische Substanzen . . . . .	2,216	1,819
Wasser mit Schwefelwasserstoff gesättigt	39,620	31,709
	100,000	100,000

Hieraus ergibt sich der berechnete Procentgehalt der einzelnen Bestandtheile, in der bei 100° trockenen Masse :

	Schlamm der Kl. Wiek auf Oesel.	Schlamm von Hapsal.
Organische und flüchtige Substanzen	4,09 (worin 0,012 NH <sub>3</sub> )	2,925
Feuerbeständiger Rückstand . . . . .	95,91	97,075
Chlor . . . . .	0,752	0,178
Schwefelsäure . . . . .	0,166	0,081
Phosphorsäure . . . . .	0,002	0,001
Eisenoxyd . . . . .	3,877	2,611
Kalk . . . . .	1,504	1,274
Magnesia . . . . .	0,167	0,017
Kalium . . . . .	0,339	0,037
Natrium . . . . .	0,096	0,094
In Salzsäure lösliche feuerbeständige Salze, ohne die löslichen Silikate und das FeS als Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> berechnet, }	7,910	5,235
Unlöslicher Rückstand . . . . .	88,000	91,840
Gesamtschwefelgehalt . . . . .	1,649	1,093

Unlöslicher Rückstand des Schlammes der Kleinen Wiek,  
in 100 Theilen.

Kieselerde . . . . .	90,13
Thonerde . . . . .	7,33
Eisenoxyd . . . . .	1,97
Kalk, Magnesia { . . . .	0,57
Kali, Natron {	
<hr/>	
	100,00

Man ersieht aus dieser procentischen Zusammensetzung der einzelnen Stoffe sogleich, dass beide Schlammarten eine dem Rootsiküll'schen Schlamm vollkommen ähnliche Zusammensetzung zeigen, was noch mehr hervortritt, wenn man die aus der Verschiedenheit der angewandten Methode, so wie die von dem verschiedenen Wassergehalt herrührenden Differenzen berücksichtigt.

Die Menge der in Sodalösung löslichen Kieselerde, nebst den an dieselbe gebundenen Basen ( $\text{KO}$ ,  $\text{NaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ist in dem unlöslichen Rückstand einbegriffen.

Hinsichtlich der relativen Mengen von Kalium und Natrium, Kalk und Magnesia, zeigen sich ganz ähnliche Schwankungen, wie bei dem Schlamm von Arensburg und Rootsiküll, was dazu beitragen dürfte, den S. 63—66 entwickelten Ansichten eine sicherere Stütze zu verleihen.

Verhältniss der Magnesia zum Kalk:

Kleine Wiek 1 : 9,0

Hapsal . . 1 : 74,9

Verhältniss des Natriums zum Kalium:

Kleine Wiek . 1 : 3,5

Hapsal . . 1 : 0,4

Aus der blossen Ansicht dieser Verhältnisse, so wie der tabellarischen Uebersicht des Procentgehalts der einzelnen

Stoffe, muss man schon die Ueberzeugung gewinnen, dass das Chlor und die Alkalien beider Schlammarten im wässrigen Auszuge des frischen Schlammes, die übrigen Körper aber in dem mit Säure behandelten des rohen Hapsaler und des geglühten Schlammes der Kleinen Wiek bestimmt wurden. Damit stimmt auch der auf gleiche Quantitäten organischer Substanz bezogene Schwefelsäuregehalt der Basen überein.

Schwefelsäure auf 100 Theile organischer Substanzen,

von Hapsal	von der Kl. Wiek
2,78	4,07

Die für den Gesamtschwefelgehalt berechneten, bedeutenden Werthe rühren davon her, dass der sämmtliche in die Lösung übergegangene Eisengehalt von Prof. Schmidt, nach der damals wahrscheinlichsten Voraussetzung, als Einfach-Schwefeleisen berechnet wurde. Berücksichtigen wir aber, dass ein grosser Theil freien, dem Thon angehörigen Eisenoxys darunter war, so werden jene Zahlen für den Gesamtschwefelgehalt weit niedriger ausfallen und dem für den Schlamm von Rootsiküll gefundenen sich nähern (s. oben S. 81.)

#### D. Analyse von Iwanow.

Der Bergingenieur-Lieutenant Iwanow <sup>1)</sup> untersuchte, im J. 1840, den Schlamm aus der Umgebung von Arensburg, welchen er als ein Gemenge von Sand, Thon und Kalk beschreibt, mit einer solchen Quantität Wassers gemengt, dass er das Ansehen einer teigartigen Masse gewinnt. Auch er hebt den Gehalt an halbverwesten organischen Substanzen besonders hervor.

<sup>1)</sup> Горный журнал, 1840. Vol. II. fasc. 6 p. 399. Разложение Аренбургской озерной грязи съ острова Эзеля, Поручика Иванова. Der Druck des vorhergehenden Bogens war bereits beendet, als ich durch die gütige Nachweisung des Dr. Schrenk zur Kenntniss des Aufsatzes von Iwanow gelangte.

welchem er die dunkle Färbung des Schlammes zuschreibt, ferner den sich entwickelnden Schwefelwasserstoff und den bedeutenden Gehalt an Eisenoxyd, das theilweis in Form einer Schicht den Schlamm bedeckt und mechanisch abgetrennt werden kann. Das über dem Schlamm stehende Wasser, eine trübe, gelbliche Flüssigkeit, wurde, da das Material zur Analyse in hinreichender Quantität zur Verfügung stand, durch Filtriren getrennt und für sich untersucht. Ebenso wurden die feinen, leichtesten Schlammtheile, durch Spülen und Schlämmen, von dem glimmerhaltigen, ziemlich reinen Sande, dessen Menge Iwanow, nach einer annähernden Bestimmung, auf ungefähr 45 pC. des trockenen Schlammes schätzt, getrennt und für sich untersucht; der Sand selbst blieb unberücksichtigt.

Nach einer genauen Beschreibung des Ganges der Analysen, gibt er deren Resultate in folgender Uebersicht:

100 Theile des vom Schlamm getrennten Wassers enthalten:

Chlornatrium . . .	0,112	} = 0,643
Chlorkalium . . .	0,022	
Chlormagnesium . .	0,296	
Chlorcalcium . . .	0,064	
Chlorammonium . . .	0,066	
Schwefelsauren Kalk	0,083	
Wasser . . . . .	99,354	
	<hr/> 100,000	

Procentische Zusammensetzung der vom Sande getrennten, leichten Schlammtheile.

In Salpetersäure löslich	Eisenoxyd . . .	4,285	In Salpetersäure unlöslich	Kieselerde . . .	46,571
	Thonerde . . .	1,570		Eisenoxyd . . .	1,885
	Kalk . . . . .	7,885		Thonerde . . .	4,914
	Magnesia . . .	4,714		Kalk . . . . .	0,800
	Kali . . . . .	0,171		Magnesia . . .	1,714
	Natron . . . .	0,600		Kali . . . . .	0,171
	Schwefel . . . .	0,885		Natron . . . .	1,741
	Phosphorsäure	1,314		Organ. Subst.	14,000
				Kohlensäure . .	7,485

99,705

Hieraus berechnet sich die

Proc. Zusammensetzung der Salze des Schlammwassers.	Proc. Zusammensetzung des in Salpetersäure unlöslichen (geglühten) Rückstands.
Chlornatrium . . . 17,42	Kieselerde . . . . 80,58
Chlorkalium . . . 3,42	Thonerde . . . . . 8,50
Chlormagnesium . . 46,03	Eisenoxyd . . . . . 3,26
Chlorcalcium . . . 9,95	Kalk . . . . . 1,38
Chlorammonium . . . 10,27	Magnesia . . . . . 2,97
Schwefelsaurer Kalk 12,91	Kali . . . . . 0,30
<hr/> 100,00	Natron . . . . . 3,01
	<hr/> 100,00

Die durch das Abschlämmen vom Sande getrennten Schlammtheile wurden mit Salpetersäure behandelt und die in Lösung übergegangenen Körper quantitativ bestimmt. Die in die Lösung übergegangene, als Schwefel berechnete Schwefelsäure, sieht Iwanow als durch Oxydation des Schwefels im Schlamm, auf Kosten der Salpetersäure, herrührend an; sicherlich jedoch stammt sie auch theilweise vom Gypse her. Die Menge der organischen Substanzen ergab sich aus der Gewichtsdiffereuz beim Glühen der trockenen, vom Sande getrennten Masse in schwacher Hitze; in derselben Weise wurde die Kohlensäure bestimmt, indem, nach Zerstörung der organischen Substanzen, das Pulver in der Muffel geglüht wurde. Die in verhältnissmässig bedeutender Menge vorhandene Phosphorsäure wurde, nach dem Schmelzen des durch Ammoniak in der salpetersauren Lösung erhaltenen, ausgewaschenen und getrockneten Niederschlags mit kohlensaurem Natron, und dem Ausziehen der geschmolzenen Masse mit Wasser, in der erhaltenen wässrigen Lösung, nach der bekannten Methode von Berthier, bestimmt. Da indessen der erhaltene Niederschlag von Eisenoxyd und phosphorsaurem Eisenoxyd nicht geglüht, sondern nach dem Trocknen gewogen wurde, so dürfte die Phosphorsäuremenge viel zu gross ausgefallen sein.



Der in Salpetersäure unlösliche Rückstand der vom Sande getrennten Schlammtheile wurde (wahrscheinlich nach dem Glühen) mit Bleioxyd im Platintiegel aufgeschlossen, die Kieselerde in der gewöhnlichen Weise in die unlösliche Modification verwandelt und das Blei in der salpetersauren Lösung mittelst Schwefelwasserstoff abgeschieden, nach welcher Operation die Bestimmung der übrigen Körper in der Lösung vor sich ging.

Es ist einleuchtend, dass ein Vergleich hinsichtlich der Mengen der einzelnen Bestandtheile dieser alles Vertrauen verdienenden Analysen Iwanow's, mit den im Vorhergehenden aufgeführten Analysen, wegen der ganz verschiedenen Grundlagen, auf denen sie beruhen, auf Schwierigkeiten stösst. Berücksichtigt man indessen den Umstand, dass Iwanow nicht den ganzen Schlamm als solchen, sondern nur die abschlammbaren, ihrer löslichen Salze beraubten Theile desselben untersuchte, so stellt sich bei näherer Betrachtung heraus, dass die von ihm untersuchte Materie eine den von Prof. Schmidt und mir untersuchten Schlammarten durchaus ähnliche Zusammensetzung zeigt. Dass auch hier in die salpetersaure Lösung, zum grossen Theil, die Basen verwitterter Silikate übergegangen waren, erhellt aus dem Umstand, dass die gefundene Menge der Säuren (der Phosphorsäure, der Kohlensäure und des als Schwefelsäure gedachten Schwefels) bei Weitem nicht hinreicht, um dem Sauerstoffquantum der in die Lösung übergegangenen Basen zu entsprechen.

## VI. Beziehungen des Schlammwassers zum Seewasser.

Sehen wir nun zu, in welchem Zusammenhange das den Schlamm durchdringende und bedeckende Wasser mit

dem Seewasser steht. Wenn S. 59 gezeigt wurde, dass der Schwefelsäuregehalt des Schlammes hauptsächlich von den organischen Resten bedingt und als schwerlöslicher Gyps vorhanden sei, so darf man dagegen annehmen, dass das Chlor, als die bei Weitem grösste Menge der Alkalimetalle des Seewassers bindend, wesentlich diesem angehöre. Stellen wir daher den Chlor- und Schwefelsäuregehalt des Schlammwassers (d. h. den Gehalt des rohen Schlammes an diesen beiden Körpern, auf die respectiven Wassermengen bezogen,) dem des Seewassers nahe liegender Orte gegenüber, so finden wir in 100 Theilen des Schlammwassers von

	Rootsiküll,		Arensburg,		Hapsal, Arensb.,	
	Untergr.	Obergr.	Gr. Wiek	Kl. Wiek nach Schmidt.	nach Iwanow.	
Chlor . . . .	—	0,282	0,201	1,146	0,384	0,384
Schwefelsäure	0,098	0,078	0,069	0,254	0,175	0,049

In 100 Theilen Seewassers sind enthalten <sup>1)</sup>:

	a) Hapsal	b) Reval	c) Chudleigh, 80' v. d. Küste.
Chlor . . . . .	0,3388	0,3409	0,2435
Schwefelsäure . .	0,0414	0,0429	0,0290

Es ist nicht ausser Acht zu lassen, dass Iwanow das Schlammwasser für sich untersuchte, während in den übrigen angeführten Analysen die Schwefelsäure im wässrigen oder sauren Auszuge des Schlammes bestimmt wurde, durch welche Operation der vorhandene Gyps in die Lösung überging. Hierin mag hauptsächlich der Grund liegen, weshalb die von Iwanow angegebene Schwefelsäuremenge der des Seewassers von Hapsal und Reval ziemlich nahe kommt, während in den übrigen Angaben in dieser Beziehung ein bedeutender Ueberschuss stattfindet.

1) a) und b) nach meinem Vater, c) nach Prof. Schmidt.

Ferner ist ersichtlich, dass der Chlorgehalt des Schlammwassers von Rootsiküll und der Grossen Wiek dem des Seewassers nicht gleichkommt, was dem verdünnenden Einfluss des süssen Wassers der zahlreichen Uferquellen (siehe weiter unten) von Rootsiküll, sowie der sich in die Grosse Wiek ergiessenden Bäche <sup>1)</sup> zugeschrieben werden mag, obgleich er den Chlorgehalt der gewöhnlichen Brunnen-, Fluss- und Quellwasser noch bei Weitem übertrifft. Der Chlorgehalt des Schlammwassers von Hapsal, sowie des von Iwanow untersuchten, kommt dem des Seewassers beinahe gleich, während jener der Kleinen Wiek den Letztern bei Weitem übertrifft.

Dies letztere Factum spricht für die, durch Verdunstung erfolgte, starke Concentration des Wickenwassers. Die Kleine Wiek bildet, ebenso wie die Grosse, etwas niedrigerliegende, ein vom Meere abgeschiedenes Becken. Jene pflegt während des Sommers zum Theil auszutrocknen, während diese mehrere Bäche aufnimmt und mit der See durch das Flüsschen Nasswa communicirt <sup>2)</sup>. Auf diese Concentration weisen auch die relativen Mengen der durch Wasser ausziehbaren, feuerbeständigen Salze der Schlammarten hin. Dieselben betragen, für hundert Theile trockenen Schlammes, zum Wenigsten:

Rootsiküll, Untergrund	Rootsiküll, Obergrund	Arensburg, Grosse Wiek	Arensburg, Kleine Wiek	Hapsal
0,36	1,6—1,7	5,56	1,61	0,50

Oder, auf gleiche Quantitäten (100 Theile) dem frischen Schlamme angehörigen Wassers bezogen:

1) Vergl. Rathlef: „Skizze der hydrograph. und orograph. Verhältn. von Liv-, Esth- und Curland“. Reval. 1852, S. 119.

2) Vgl. auch Schrenk, a. a. O., S. 102; ferner Rathlef, a. a. O., S. 119.

Rootsiküll, Untergrund	Rootsiküll, Obergrund	Arensbg., Gr. Wiek	Arensbg., nach Iwanow.	Arensbg., Kl. Wiek nach Schmidt.	Hapsal,
0,50	0,59—0,61	0,46	0,58	2,45	1,09

Im Frühjahr mit dem Meere in Verbindung stehend, pflegen die Wicken, im Sommer, wo diese Verbindung theilweise aufgehoben ist, an Wassermenge abzunehmen, indem die Menge des durch Verdunstung fortgehenden Wassers grösser ist, als die, welche durch atmosphärische Niederschläge und Quellen zugeführt wird; dadurch wird das Wickenwasser concentrirter, die relative Menge in Wasser löslicher Salze nimmt, gegen den Hochsommer hin, stets zu und wird offenbar in denjenigen Strandbecken die grösste Höhe erreichen, welche am Vollständigsten vom Meere abgeschnitten sind. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass der von Prof. Schmidt untersuchte Schlamm von Hapsal und der Kleinen Einwiek aus solchen, völlig abgesonderten Uferbecken genommen worden sei.

Vergleichen wir endlich die Zusammensetzung des Schlammwassers selbst, wozu uns die einzige vorhandene Analyse Iwanow's dient (s. oben S. 84 u. 85), mit dem Seewasser (Schrenk a. a. O., S. 107), so zeigen sich in beiden grelle Contraste. Das ganz merkwürdige Vorwiegen von Chlorverbindungen der Erden, über die der Alkalien in dem Schlammwasser, dürfte vielleicht erst durch Analysen der die Gesteinsschichten Oesel's auslaugenden Quellwasser seine Erklärung finden und macht eine Wiederholung der Schlammwasseranalyse Iwanow's wünschenswerth. Der Salmiakgehalt erklärt sich durch das beständig aus dem Schlamm sich entwickelnde kohlensaure Ammoniak, das sich mit jenen Erdsalzen wechselseitig zersetzt.

## VII. Die lokalen Verhältnisse des Schlammes und die dessen Vorkommen begleitenden Erscheinungen.

Betrachten wir endlich die physiographischen Verhältnisse des Schlammes, sowie die dessen Bildung und Vorkommen begleitenden Erscheinungen.

Nach Grindel <sup>1)</sup>, nimmt der Schlamm in der fast eine Werst breiten und  $1\frac{3}{4}$  Werst ins Land eindringenden, an ihrer Mündung über 16 Fuss tiefen Bucht von Rootsiküll, vom Ufer aus, einen Raum von etwa 100 Klaftern ein und reicht bis gegen die Mitte der Bucht. Der Schlamm liegt unter dem klaren Seewasser, in Lagen von 1—2 Fuss Mächtigkeit, unter ihm der weisse Kieselsand, der aber in Menge mit Schlamm vermenzt ist und solchen auch hier und da bedeckt. Die Ufer der Bucht beschreibt er treffend:

„Die Ufer der Bucht sind überall flach, lehmig-kieselig, selten finden sich kleine Stücke von Schwefelkies, hie und da bricht Kalkstein, überall liegt Gerölle von Granit, hie und da mit ocherartigem Ueberzuge, an manchen Stellen so häufig, dass der Boden wie gepflastert erscheint. Einige hundert Schritt von der Badestelle sieht man einen Fichtenwald (im Allgemeinen ist auf der Insel Laubholz), jenseits nach dem Gute zu sind Grasplätze und Felder. Die Ufer sind mit kurzem Grase und grösstentheils mit *Scirpus caespitosus* bedeckt, hie und da sieht man eine einzeln stehende *Chironia ramossissima*, *Anthyllis vulneraria*, *Galium verum*, *Artemisia absinthium*. Alle diese Pflanzen sind so klein und verkrü-

pelt, dass sie ganz fremdartig erscheinen. Wie gewöhnlich ist an den Ufern *Fucus vesiculosus* angeschwemmt. — Merkwürdig ist noch eine Pflanze, die sich ungemein häufig in dem Schlamm findet; es ist die *Chara hispida*, welche beim Abspülen frisch und grün erscheint.“

Ferner hebt Grindel das reichliche Vorkommen von Quellen und das Hervortreten des Schlammes aus denselben besonders heraus, wobei er in den sonderbaren Irrthum verfällt, jene Quellen als den Ort der Entstehung und Bildung des Schlammes anzusehen.

Er sagt (a. a. O., S. 27): „Wenn die See gefallen und es in der Gegend des Schlammes fast trocken geworden ist, so sieht man an mehreren Stellen den Schlamm aus Quellen hervortreten.“ Ferner S. 28: „Uebrigens ist der Boden nahe um die Bucht quellig; hie und da sieht man besondere kleine Quellen zwischen Granitblöcken. — In allen diesen Quellen bildet sich der Schlamm, wie unter dem Seewasser, jedoch ohne Pflanzen, der Schlamm ist bloss mit Kieselsand gemengt und liegt auf blauem Lehm. Eine dieser Quellen, die grösste, ist etwa 200 Schritte von der Badestelle entfernt, — sie wird, wie die übrigen, bei hohem Seestande überschwemmt. Als ich sie schnell ausschöpfen liess und den stinkenden Schlamm wegräumte, füllte sie sich wieder in 10 Minuten, auch war eine namhafte Menge Schlamm wieder ausgetreten. Dieser Versuch ist mehrmals mit demselben Erfolge wiederholt worden. Das Wasser dieser kleinen Uferquelle war weich, enthielt wenig salzige und erdige Theile und hatte fast zu allen Zeiten die Temperatur von  $+ 8^{\circ}$  R., während die Luftwärme von  $15$  bis  $16^{\circ}$  wechselte und die Temperatur des Seewassers zu verschiedenen Tageszeiten abwechselte. Wo sich keine abgesonderten Quellen am Boden des Ufers bilden, ist der

<sup>1)</sup> Grindel, a. a. O., S. 27 ff.

Boden selbst quellig, entwickelt jenen Geruch und zeigt hie und da beim Aufgraben den schwarzen Schlamm“ u. s. w.

Es ist nach dieser Beschreibung hinreichend klar, dass eine ungenaue Beobachtung und die daraus gezogene Folgerung mit einander verwechselt worden sind, dass, beim Uebertreten des Seewassers über die Küste, eine Menge Schlamm mitgeführt wird, welcher dann, beim Zurücktreten der See, auf dem Lande liegen bleibt und die Erscheinungen der schlammhaltigen Quellen veranlasst. Der lockere, von den Sturmwellen aufgewühlte Schlamm wird von denselben mit Leichtigkeit, bei solchen Ueberschwemmungen, auf dem weithin flachen Uferboden ausgebreitet, wo er, bei dem nun langsamer und ruhiger erfolgenden Zurücktreten der See, hauptsächlich in den Vertiefungen des Bodens, in denen auch die Quellen sich zu zeigen pflegen, sich absetzt. Tritt nun das die Quellen bedeckende Seewasser zurück, so werden solche blossgelegt und verursachen nun, durch die wallende Bewegung des sie umgebenden Schlammes, die täuschende Erscheinung eines Hervortretens des Letztern aus ihnen.

Der Irrthum des Beobachters besteht darin, dass er aus dem gleichzeitigen Vorkommen zweier verschiedenen Erscheinungen, der Quellen und des Schlammes, auf den Causalzusammenhang derselben schliesst und diesen irrigen Schluss generalisirt, ohne die Fälle zu betrachten, wo jede dieser Erscheinungen für sich gesondert vorkommt.

Schliesslich hebt Grindel (a. a. O., S. 33) die Unwahrscheinlichkeit hervor, dass der Seetang, nebst Charen u. dergl., den Stoff zum Schlamm lieferten, da „sich ein solcher Schlamm auch überall am Ostseestrande finden müsste“. Schon vordem sagt er (S. 28): „Dieser *Fucus* kann unmöglich den Hauptstoff zum Schlamm geben, da nirgends am Ostseestrande ein

solch pulveriger, nach Hydrothiongas riechender Schlamm gebildet ist, sondern ein besonders fauliger Geruch aus dem vermodernden *Fucus* entsteht.“

Dr. Normann <sup>1)</sup> weist, in seiner ziemlich unklaren Schilderung, gleichfalls auf die quellige Natur des Uferbodens, an vielen Stellen des Oeselschen Strandes, besonders hin. Auch er spricht, die wahre Ursache für eine begleitende Erscheinung ansehend, von der „Schlammerzeugung in Quellen“, die er übrigens stets mit dem Uebertreten der See in Zusammenhang erwähnt. So sagt er, „dass die Schlammbildung nur dann eingeleitet werde, wenn Seewasser über die Küsten herübertritt, wie im Frühlinge“, und vordem, „dass der Schlamm, nach der Austrocknung, durch seinen dunkelrostfarbenen <sup>2)</sup> Ueberzug der Ufergegend sich manifestire“.

Hinsichtlich des allmäligen Erscheinens und der Vermehrung des Schlammes auf dem Seegrunde sagt er:

„Beim Umherfahren auf dem Meere, war zwar früh im Frühlinge wenig zu bemerken, da der Eisgang den Grund ziemlich ausgekehrt hatte, gegen den Sommer hin aber desto mehr, und es zeigten sich ebenfalls nur fleckweise die Anhäufungen der genannten schwarzen Masse, welche im Juli- und Augustmonate dicker wurden und oft zu einem beträchtlichen Umfange sich ausbreiteten; alsdann pflegen sie sich auch mit einem grünen Rasen zu überziehen, der grösstentheils von der *Chara hispida* gebildet wird, bleiben jedoch bisweilen auch, insbesondere wenn die Bucht nicht hinreichend vor Sturm und Wellenschlag geschützt ist, mit angetriebenem Lehm und Kiesel sand, wie die übrigen Seegrundstellen, überdeckt.“

<sup>1)</sup> Normann, a. a. O., S. 708.

<sup>2)</sup> Durch Verwitterung des Schwefeleisens hervorgegangen.

Dass Quellen den an andern Orten gebildeten und ins Innere des Erdbodens gelangten Schlamm mit sich wieder zu Tage bringen, ist ein nicht seltenes Phänomen, wie die schlammführenden Quellen der Pyrenäen, Südfrankreichs, Italiens und die vulkanischen Quellen von Taman, Baku u. s. w. beweisen. Dass aber ein deutlich aus organischen Verwesungsresten zusammengesetzter Schlamm in fließenden Quellen erst gebildet werde, dies ist ein Ding physischer Unmöglichkeit, zumal unter den Verhältnissen, wie sie von Grindel deutlich und klar beschrieben sind. Gleichwol soll jene sonderbare Ansicht von der „Schlammerzeugung in den Uferquellen“ ein von jeher bei den Bewohnern Oesel's eingewurzelter Glaube sein, was dazu beigetragen haben mag, Grindel's freies Urtheil im Voraus gefangen zu nehmen.

Dr. Schrenk <sup>1)</sup> sagt über das Vorkommen des Schlammes: „Dieser Schlamm findet sich im Innern ruhiger Meeresbuchten abgelagert, an deren Gestaden oder in deren Nähe mergelige, leicht zerstörbare Gesteine unserer (obersilurischen) Dolomitgruppe zu Tage ausgehen.“

Es ist bemerkenswerth, dass die von ihm hierauf als Hauptfundorte des Schlammes angegebenen Lokalitäten sämmtlich eine Lage haben, die vorwiegend dem Einfluss der im Sommer hier meist herrschenden Süd-, Südwest- und Westwinde ausgesetzt sein muss. Er sagt ferner:

„In allen diesen Lokalitäten hält sich der Schlamm als eine leichte, bewegliche und schlüpfrige, schwarze Masse, über einem festern grauen Untergrunde, der von fein zertheiltem grauem Thon und feinem weissem Quarzsand gebildet wird. Die Mächtigkeit dieser beweglichen Schlammschicht ist

<sup>1)</sup> a. a. O., S. 102 und 103.

sehr verschieden, nur einige Zoll und bis über einen Fuss betragend.“

Hr. Dr. Eichwald <sup>1)</sup> beschreibt die Lokalität des Schlammes bei Hapsal, wie folgt:

„Der Schlamm bedeckt den bläulich grauen Lehm, der bei Hapsal den Meeresboden erfüllt, und dieser liegt auf einem grobkörnigen Sande, der aus zertrümmerten oder zerfallenen Graniten entstanden ist: der grobkörnige Sand oder Grand findet sich auch überall in den Gärten der Stadt, wenn ein oder zwei Fuss tief gegraben wird.“

„Bei Arensburg findet sich der Schlamm in kleinen fischreichen Buchten, in denen er oft klafferhoch den Meeresboden bedeckt und viele Charen auf ihm wachsen“ (a. a. O., S. 415).

Nach Eichwald's Angabe, haben die Südwestwinde, welche in den Jahren 1822 und 1824 so beständig wehten, zuerst die ungeheure Masse von Seeschlamm herangeführt, welcher in der ganzen Bucht von Hapsal, und vorzüglich in ihrem östlichen Theile, sich angehäuft hat. Dies ist jedoch insofern nicht wahrscheinlich, als diese beiden Ursachen der Schlamm aufhäufung, die Existenz fertigen Schlammes auf dem Seegrunde und die Südwestwinde, in jedem Jahre, vor 1822, bereits vorhanden und mithin wirksam waren.

Ferner spricht Eichwald im Allgemeinen von Oertlichkeiten, wo das Auftreten von Schlamm nur temporär ist. Er sagt (a. a. O., S. 415): „So wie die Winde den Schlamm anführen, so führt ihn die Strömung oder ein Landwind wieder fort; daher findet sich an der Nordostküste von Dagö und an der Westküste von Worms nirgends Schlamm, während er sich in den von den Winden geschützten Buchten

<sup>1)</sup> a. a. O., S. 417.

überall in grosser Menge ansammelt; an anderen offenen Stellen des Meeres zeigt sich der Schlamm nur eine kurze Zeit, bei herrschenden Seewinden, und wird bald darauf von einem heftigen Landwinde wieder weggeführt.“

Den Schlamm selbst schildert er wie folgt: „Der Meereschlamm besteht aus einem schwärzlichgrauen Lehm, dem sehr viele feine Sandkörner zugemengt sind, in ihm wächst nicht nur in der Bucht von Hapsal, sondern auch in der Bucht von Arensburg, in grosser Menge die *Chara*, vorzüglich *Chara hispida*, *incanescens* und *flexilis*, oft in grossen Büschen, dichtgedrängt, dazwischen *Potamogeton pectinatus* und *Zannichellia maritima*, ausserdem findet sich häufig *Conferva glomerata*, *Ulva intestinalis*, weniger häufig und nur in einzelnen Individuen *Fucus vesiculosus*, der nur an gewissen Stellen der Küste von der Strömung angeführt wird; ebenso selten wird ein *Ceramium*, eine *Polysiphonia*, die *Chorda filum*, oder die *Furcellaria fastigiata* beobachtet. Von Thieren finden sich im Schlamme vorzüglich *Neritina fluviatilis*, *Paludina balthica* und sehr selten *Cardium edule*, ein kleines *Stenosoma*, nebst der rothen Larve einer Mücke, die den deutlichen Umlauf eines rothen Blutes zeigt. *Medusen* kommen hier nur selten vor.“

Den Eisengehalt des Schlammes schreibt er, in einer Anmerkung, der Verwitterung des im Kalkstein oft in grosser Menge vorkommenden Schwefelkieses zu.

Später schildert er eine grosse Anzahl mikroskopischer Gebilde, meist kieselpanzeriger Diatomeen, die den Schlamm und das Seewasser beleben.

## VIII. Charakter und Bildung des Schlammes.

Fassen wir nun das aus den Ergebnissen der Analysen, so wie das über die äussern Verhältnisse des Schlammes Gesagte zusammen, um uns ein allgemeines Bild von dessen Charakter und Bildungsweise zu entwerfen und sodann zu einem Vergleich mit andern, ähnlichen Gebilden überzugehen.

Wir haben den Seeschlamm als ein Produkt zu betrachten, das aus einer stets unter denselben Umständen vor sich gehenden Vermengung mannigfaltigen und doch an Qualität stets sich gleichbleibenden Bildungsmaterials hervorgegangen ist. Im Allgemeinen zerfallen seine Bestandtheile in zwei Kategorien: 1) in solche, die zu seiner Bildung beitragen und 2) solche, die in ihm erst ihre Bildungsstätte finden.

Was die Erstern anbetrifft, so werden dieselben hauptsächlich von der See, zum kleinern Theile vom festen Lande geliefert. Es sind zuvörderst die von den Meereswogen zusammengeschwemmten Diluvialmassen des Seegrundes, Sand, Thon und Grus, welche das Hauptmaterial und die Grundlage der Masse liefern; ferner von ihren Standpunkten losgerissene Meerespflanzen, Reste von Seethieren aller Art, Treibholz, Schiffstrümmer und dergl., welche den ersten Anlass zur Bildung der dem Schlamme eigenthümlichen Bestandtheile abgeben; zuletzt die löslichen Salze des Meerwassers, denen jedenfalls ein wesentlicher Einfluss auf die im Schlamm erfolgenden Niederschläge zugeschrieben werden muss. Das Meerwasser wird endlich im Frühjahr (und sonst beim Uebertreten der See) dem süssen Wickenwasser beigemischt und, während des Sommers, durch die starke Verdunstung concentrirt, demselben eine eigenthümliche Zusammensetzung ver-

leihen, was durch die chemische Analyse noch weiter zu verfolgen gewiss von Interesse wäre.

Die Beiträge des festen Landes zur Schlamm- und Schlammbildung sind jedenfalls verhältnissmässig unbedeutend und vielleicht nur in den Wieken von grösserem Einfluss. Sie bestehen in den durch die Gewässer mechanisch abgeschlammten und fortgerissenen Theilchen des die Felsschichten der Insel bedeckenden Alluviums, Verwitterungsprodukten der zu Tage ausgehenden Dolomite, Kalksteine und erratischen Blöcke; ferner in den durch atmosphärische Niederschläge ausgelaugten löslichen Salzen des Bodens, welche, zum Theil einst dem Meerwasser schon angehörig gewesen, durch Quellen und Bäche den Wieken und Strandbuchten aufs neue zugeführt werden.

Zu den Bestandtheilen der zweiten Kategorie, die im Schlamme erst ihre Bildungsstätte finden, gehören die durch Wechselwirkung der löslichen Salze des Meerwassers einerseits, und der in Lösung übergehenden Salze der verwesenden organischen Körper andererseits, entstehenden Niederschläge, deren Studium, wenn es möglich wäre sie in das Bereich direkter Untersuchung hineinzuziehen, nicht unwichtige Aufschlüsse über die im Meerwasser erfolgende Sedimentbildung überhaupt geben dürfte.

Ferner sind hierzu hauptsächlich die den Schwefelwasserstoff liefernden Schwefelverbindungen (Schwefelmetalle) zu rechnen, deren successive Bildung in der des Schwefelkieses ihren Abschluss findet. Vorzüglich durch das Vorhandensein dieser zum Theil leicht zersetzbaren Schwefelmetalle, wird unser Schlamm besonders charakterisirt und unterscheidet sich vielleicht nur dadurch vor jedem andern an unsern Küsten abgelagerten Schlamme. An den verschiedensten Punkten der Küsten Liv- und Kurlands, von Libau an, bis

Pernau, werden mehr oder weniger grosse Flächen des sandigen oder grandigen Seegrundes von schwarzen, schlüpfri- gen Schlammschichten bedeckt, die jedoch keinen andern Geruch, als den des Seewassers verspüren lassen. Beim Aufwühlen des Schlammes, steigen stets Luftblasen, mitunter in ziemlicher Menge auf, die indess nicht den mindesten Geruch nach Schwefelwasserstoff kundgeben.

An mehrern Stellen des Strandes, wo derselbe sehr flach ist, wie z. B. auf der mit kurzem, mageren Grase bekleideten, stellenweis mit *Lotus corniculatus*, *Potentilla Anserina*, *Glaux maritima*, *Erythraea linariaefolia* u. A. bedeckten Küste südlich von Pernau, finden sich, in verschiedener Entfernung vom Ufer, eine Menge kleinerer, schüsselförmiger Vertiefungen des Bodens an, die, bei starken Stürmen, durch das aufs Land getriebene Seewasser erfüllt werden und von denen nur wenige der grössern theilweise davon erfüllt bleiben, während die meisten kleinern wieder auszutrocknen pflegen. Diese, häufig auch mit Regenwasser erfüllten Vertiefungen enthalten auf ihrem Grunde meist einen ähnlichen, weichen, braunschwarzen Schlamm, wie der in der See befindliche, und zeigen sich ohne Vegetation, deren Stelle eine Menge hineingeschwemmter, meist dem Meere angehöriger, in Verwesung übergehender Pflanzenreste, mitunter Seetang und vom Wasser innig durchdrungene, daher in demselben untersinkende, verwesende Holzstücke, Reste von Schiffstrümmern und dergl. vertreten, welche zahlreichen *Hirudineen*, (*Helluo*, *Clepsine*), *Naiden*, *Crustaceen* (*Lophyropoden*), *Turbellarien* und einzelnen Wasserschnellen zum Zufluchtsort dienen.

Nirgends nimmt man auf dieser ganzen Küstenstrecke, von Libau bis Pernau, am Seeufer selbst, den Geruch nach

Schwefelwasserstoff wahr, wie dies am Strande Oesel's und der Westküste Ehistlands häufig stattfindet.

Da nun höchst wahrscheinlich der auf dem Grunde und längs der ganzen Ostseeküste gebildete und abgelagerte Schlamm ursprünglich überall von gleicher Beschaffenheit ist, der an den Küsten Oesel's und Westehstlands dagegen durch seinen Reichthum an Schwefelverbindungen sich auszeichnet, so wird es wahrscheinlich, da alle übrigen Umstände, bis auf die verschiedene geologische Beschaffenheit der Provinzen, übereinstimmen, dass lediglich diese den charakteristischen Unterschied des Seeschlammes bedingt. Die ober-silurischen Kalkstein- und Dolomitschichten Oesel's, der Inseln und Ehistlands werden demnach einen eigenthümlichen Einfluss auf die Bildung der secundären Produkte im Schlamm ausüben, welchen die devonischen Kalk- und Sandsteinmassen Liv- und Kurlands zu äussern nicht vermögen.

Es ist nach dem Vorhergehenden auch klar, dass Grindel's Behauptung, als könnten die Seepflanzen, *Fucus*, *Chara* etc., unmöglich den Hauptstoff zur Bildung des Schlammes abgeben, unbegründet ist. Nicht die verwesenden Seepflanzen bedingen den Unterschied des ober-silurischen und devonischen Seeschlammes, sondern der Mangel oder das Vorhandensein der Bedingungen zur reichlichen Bildung von Schwefelmetallen. Läge eine ober-silurische Insel an der Küste Südkurlands, so würden sich an dieser Insel sicherlich die Erscheinungen schwefelwasserstoffhaltigen Schlammes, wie auf Oesel, wiederholen, während nebenbei, an der Küste des festen Landes, wie bisher, nur devonischer, d. i. gemeiner Seeschlamm zu finden wäre.

Nach einer Bemerkung Normann's <sup>1)</sup>, unterscheidet das

1) Vergl. „Inland“ 1846, Nr. 46.

Landvolk auf Oesel zweierlei Arten von Schlamm, einen Merremudda, d. i. Meerschamm, und einen Medde-mudda, d. i. Fäulnisschlamm, Fäulnissprodukt des Seetangs. Ueber die Zulässigkeit solcher Unterscheidung in wissenschaftlichem Sinn müssen genauere Untersuchungen an Ort und Stelle entscheiden.

## IX. Parallele des Schlammes mit Gebilden analoger Entstehung.

### A. Parallele mit dem Tschernosem und Nilschlamm: der Schlamm in agronomischer Beziehung.

Da die Vorgänge, welche wir heutzutage in Bezug auf das allmähliche Hervortreten neuer Inseln und die Vergrößerung der baltischen Küsten (als combinirter Wirkung des Antreibens von Schlamm und Detritusmassen, verbunden mit der im Laufe halber Saecula schon deutlich sichtlichen Hebung des Landes) wahrnehmen, bereits seit der Existenz der Ostsee und der in ihr vorhandenen jetzigen Flora und Fauna stattgefunden haben müssen und auf diese Weise eine Menge der früheren Silmen, Buchten und Wieken, im Laufe von Jahrtausenden der jetzigen Periode, sammt den in ihnen abgelagerten Schlammmassen, schon zu festem, trockenem Lande geworden sind, so ist mit Gewissheit anzunehmen, dass das die Felsmassen Oesels meist in dünnen Schichten bedeckende Alluvium <sup>1)</sup>, welches hauptsächlich diesem letzten Meeresabsatz

1) Dr. Jac. Johnson sagt darüber: „Die Oberfläche des Gesteins ist überall mit einem Gemeng von Sand, Thon, Kalk und Humus, sehr selten mit reinem Sande bedeckt. Dieses Alluvium, dessen Mischungsverhältniss man für den Pflanzenanbau ein günstiges nennen kann, ist, nach der Lage, in sehr ver-



seine Entstehung verdankt, an vielen Stellen aus Massen zu festem Boden gewordenen Seeschlammes bestehen wird, welchem die Insel einen Theil ihrer in gewissem Rufe stehenden Fruchtbarkeit verdanken mag. Es wäre in mehr als einer Beziehung von Interesse, die Zusammensetzung eines solchen aus dem Seeschlamm entstandenen Bodens zu kennen, um ihn mit andern, ähnlichen Gebilden des Meeres, die sich durch hohe Fruchtbarkeit und eigenthümliche Mengung auszeichnen, unter denen der, im Süden Russlands ungeheure Länderstrecken einnehmende Tschernosem einen hervorragenden Platz behauptet, in eine nutzbringende Parallele stellen zu können. Da wir bisjetzt noch keine Analysen des rohen Oesel'schen Alluviums besitzen, die Acten über den nach der Lokalität so verschiedenartig gemengten und zusammengesetzten Tschernosem <sup>1)</sup> ihrerseits aber kaum begonnen haben, so dürfte eine Vergleichung beider in geologischer Beziehung für jetzt unthunlich, in agronomischer dagegen, auf Grund der vorhandenen Schlammanalysen, in gewisser Hinsicht zulässig sein. Da jedoch hierbei diejenigen Chlor- und schwefelsauren Salze, welche dem Meer- und Wickenwasser allein angehören, auf Seiten des Schlammes abgezogen werden müssen, was, nach den vorhandenen Daten, nicht gut ausführbar ist, ausserdem aber die, bei den vorhandenen Analysen des Tschernosem, von

---

schiedener Dicke vorhanden, in den Niederungen im Allgemeinen in einer mächtigeren Schicht als auf den Anhöhen, wo der Kalkstein fast zu Tage liegt oder höchstens mit einer Erdrinde von 3, 4 bis 6 Zoll bedeckt ist. Auf dem Alluvium liegen Granitblöcke, theilweis in sehr grosser Anzahl, so dass sie der Cultur des Bodens hinderlich sind.“ Beitrag zur Kenntniss der wirthschaftlichen Verhältnisse der Insel Oesel, von Dr. J. Johnson. Petersburg, 1850. S. 2. Vergl. auch: Wahrheit und Muthmassung, Beitrag zur ältesten Geschichte der Insel Oesel, von Dr. Joh. W. L. v. Luce. Perna, 1827. S. 12 u. 28.

<sup>1)</sup> Vergl. Herrmann, Payen, Murchison, Vernelil und Keyserling, Schmid in Jena, Petzholdt, Ehrenberg, Wangenheim von Qualen.

der angewandten Methode herrührenden unvermeidlichen Störungen im wahren Verhältniss der in Salzsäure löslichen Substanzen die Grundlage einer rationellen Parallele verhindern, so bleibt uns fast nur der in Salzsäure unlösliche Rückstand des geglühten Schlammes und geglühten Tschernosems, sowie die mineralogischen und morphologischen Bestandtheile derselben, im rohen Zustande, zur Vergleichung übrig.

Hinsichtlich der morphologischen Elemente, ist unser durch reichliche Mengen kieselpanzeriger *Diatomeen* characterisirte Schlamm dadurch wesentlich unterschieden von dem meist *Phyolitharien* (Ehrenberg und Schmid in Jena), oder in Quarz versteinerte *Foraminiferen* (Petzholdt) enthaltenden Tschernosem. Auch die mineralogische Beschaffenheit des Schlammes weicht von dem von Schmid untersuchten Tschernosem des Orel'schen Gouvernements wesentlich ab, kommt dagegen mehr mit dem von Prof. Petzholdt untersuchten des Tambow'schen Gouvernements (Kreis Kirssanow) überein, dessen beim Abschlämmen zurückgebliebener Sand meist aus verschiedenen, zur Quarzfamilie gehörenden Körnern und Gesteinsbrocken verschiedener Sandsteinvarietäten bestand, in denen die Quarzkörnchen hauptsächlich durch ein quarziges Bindemittel, oft aber auch durch Thon, Eisenoxyd oder Kalk u. s. w. miteinander verkittet waren <sup>1)</sup>.

Ebenso weicht auch der von Schmid <sup>2)</sup> in Jena und Payen <sup>3)</sup> untersuchte Tschernosem, in seinem unlöslichen Rückstand, wesentlich von dem unlöslichen Rückstand des Wicken-

---

<sup>1)</sup> Petzholdt, in Erdmann's Journ. für pract. Chemie, Bd. 51 (1850) S. 4.

<sup>2)</sup> Bulletin de l'Acad. Impér. des sciences de St. Petersburg Tome VIII. Nr. 11, 12.

<sup>3)</sup> Murchison, on the Tschernoi Zem or black earth. S. 10. (Aus dem Journ. of the Royal agricultural society of England, 1842, Vol. III. part. I.).

oder Seeschlammes ab; dagegen ist er in chemischer Hinsicht dem des Tambow'schen Gouvernements auffallend analog zusammengesetzt. Der in Salzsäure unlösliche Rückstand vom Tschernosem eines jungfräulichen Graslandes, aus einer Tiefe, bis zu welcher die Pflanzenwurzeln nicht herabdrangen (I.), sowie eines niededüngten Ackerfeldes (II.), bestand, nach Prof. Petzholdt, aus:

	I.	II.
Kieselerde . . . .	90,85	88,85
Eisenoxyd . . . .	1,93	1,98
Thonerde . . . .	4,99	5,68
Kalk . . . .	0,81	0,55
Magnesia . . . .	Spuren	Spuren
Kali . . . .	1,89	3,50
Natron . . . .	0,97	1,80
	101,44	102,36

Die chemische Aehnlichkeit in der Zusammensetzung dieser Rückstände, mit denen des Schlammes von Rootsiküll und der Kleinen Wiek (S. 35 u. 82), ist sprechend (zumal wenn man berücksichtigt, dass die Quantität der Alkalien und Erden in dem unlöslichen Rückstand der Kleinen Wiek von Prof. Schmidt aus der Differenz bestimmt worden sind) und weist zunächst darauf hin, dass die Sandsteintrümmer des Tambow'schen Tschernosem, hinsichtlich ihres Ursprungs, zu den unter den Quarzkörnern des Schlammes beobachteten, reichlichen, deutlich erkennbaren Fragmenten krystallinischer (granitischer) Gesteine in direkter Beziehung stehen mögen.

Wenn wir aber den Schlamm von dem Gesichtspunkte aus betrachten, inwiefern er, seinen Bestandtheilen nach, als Mittel zur Bodenverbesserung und zur Vermehrung der Ertragsfähigkeit des Ackerbodens angesehen werden kann, so

ergibt sich, in dieser Hinsicht, schon aus der blossen Ansicht der analytischen Ergebnisse, ein sehr günstiges Resultat.

Es mag hier, da ein specielleres Eingehen auf agronomisch-chemische Zwecke nicht am Platze ist, nur die Gesamtmenge der in Salzsäure löslichen Substanzen des geglühten Schlammes, dem Tschernosem gegenüber, so wie die Menge der Phosphorsäure in beiden betrachtet werden.

Die von Payen <sup>1)</sup> untersuchte russische Schwarzerde (ohne Angabe des Fundorts) gab, geglüht, an siedende Salzsäure 14,82 pC. löslicher Stoffe ab. Der von Schmid in Jena analysirte, niebebaute Tschernosem des Orel'schen Gouvernements enthielt, im geglühten Zustande, 5,15 bis 6,23 pC. in Salzsäure löslicher Substanzen; die beiden von Prof. Petzholdt <sup>2)</sup> untersuchten, bereits genannten Proben des Gouvts. Tambow hingegen, gaben, im geglühten Zustande, I. 20,59 pC. und II. 12,0 pC. in Salzsäure löslicher Substanzen ab.

100 Theile des geglühten Schlammes enthalten:

Rootsiküll, Untergrund	Rootsiküll, Obergrund	Arensburg, Grosse Wiek	Arensburg, Kleine Wiek	Ilapsal
3,89	8,99	29,31	8,21	5,38

in Salzsäure löslicher Salze (ohne die amorphe und an einen Theil der Basen gebundene Kieselerde, sowie ohne das aus dem Schwefelkies, beim Glühen, entstandene Eisenoxyd). Die für den Schlamm der Grossen Wiek angegebene Quantität löslicher Substanzen ist besonders gross und findet ihre Erklärung mehr in dem bereits weit vorgeschrittenen Grade der Verwitterung der in ihm enthaltenen Trümmer, als in dem grossen Gehalt des Wickenwassers an löslichen Chlor- und schwefelsauren Salzen (s. weiter unten).

<sup>1)</sup> Murchison, a. a. O., S. 10.

<sup>2)</sup> a. a. O., S. 12.

Prof. Petzholdt sagt, in seiner Untersuchung des Tschernosem (im J. 1850), dass ihm kein Boden, dessen Untersuchung in die letztverflossenen Jahre fällt, bekannt geworden sei, der, was die Phosphorsäure betrifft, mit dem Tschernosem sich messen könnte. Die in Salzsäure löslichen Substanzen der beiden von ihm untersuchten Proben enthielten I. 0,88 pC. und II. 1,50 pC. Phosphorsäure <sup>1)</sup>. Der von Payen, in seinem Briefe an Verneuil <sup>2)</sup>, hervorgehobene, so bedeutende Stickstoffgehalt (0,29 pC. der trockenen Erde oder 5,197 pC. der organischen Substanzen betragend) des von ihm untersuchten Tschernosems weist gleichfalls auf einen entsprechenden Gehalt an phosphorsauren Salzen hin.

Die in Salzsäure löslichen Substanzen des trockenen Schlammes enthielten, an Phosphorsäure:

Rootsiküll, Untergrund	Rootsiküll, Obergrund	Arensb., Gr. Wiek
0,82 pC.	1,45 pC.	0,60 pC.,

welcher Gehalt an Phosphorsäure, bei dem Reichthum des Schlammes an organisirten Wesen <sup>3)</sup> im zersetzten sowol, wie im unversehrten Zustande, nicht auffallen kann, wobei ich bemerke, dass der für die Grosse Wiek gefundene Phosphorsäuregehalt eher zu gering ausgefallen sein mag, da nur Eine Bestimmung desselben gemacht werden konnte. Auch wird ferner durch Iwanow's Angabe der Phosphorsäurereichthum unseres Schlammes bestätigt, indem die in Salpetersäure lös-

1) a. a. O., S. 6.

2) Murchison, on the Tchoroi Zem, S. 9. Die von Murchison mitgetheilte Originalanalyse Payen's enthält einige Rechnungsfehler, in Folge deren der daselbst aufgeführte Stickstoffgehalt um die Hälfte zu gering angegeben ist.

3) Nach Heinr. Rose, enthalten die Infusorien ebenfalls phosphorsauren Kalk (Poggend. Annal. Bd. 32 S. 575).

lichen Substanzen der abschlämmbaren Theile 5,80 pC. Phosphorsäure ergeben.

Da es gewiss ist, dass nicht das Vorwiegen gewisser einzelner, für das Pflanzenwachsthum nothwendiger und wichtiger Stoffe, wie Phosphorsäure, Alkalien, Kieselerde u. s. w., in einem Dünger oder Boden, für sich allein solchen mit einer hohen Ertragsfähigkeit zu begaben im Stande ist, sondern diese letztere Wirkung vielmehr dem gleichzeitigen Vorhandensein und Zusammenwirken aller derjenigen Bestandtheile zugeschrieben werden muss, welche einen entschiedenen Einfluss auf die Vegetation ausüben, alle diese Bestandtheile aber ganz besonders in dem Wiekenschlamm in reichlicher Menge vorhanden sind, so dürfte dieser an den Orten seines Vorkommens als werthvolles Düngemittel zu empfehlen sein <sup>1)</sup>, obwol mir nicht bekannt ist, dass der Seeschlamm auf Oesel oder an den Westküsten Ehistlands zur Düngung der Felder jemals benutzt worden wäre, wie mit dem angetriebenen Seetang seit jeher geschieht <sup>2)</sup>, welcher für sich allein offenbar nur theilweise jenen ausgesprochenen Bedingungen genügen kann. Die geäußerte Meinung dürfte auf die unverkennbare Aehnlichkeit sich stützen, welche unser Wiekenschlamm in seiner Zusammensetzung mit einer andern, durch hohe Fruchtbarkeit seit jeher berühmten Schlammart, dem Nilschlamm, zeigt, wie solches schon aus der blossen Ansicht zweier der vorhandenen, nicht ganz genügenden, im Wesent-

1) Es versteht sich dabei von selbst, dass der rohe Seeschlamm kurz vor dem Beackern auf die Felder gebracht werden müsste.

2) Vergl. „Topographische Nachrichten von der Insel Oesel, in medicin. und oconom. Hinsicht“, von Dr. v. Luce, Riga 1823, S. 370 u. 371. Auch Luce hebt hervor, dass der Seetang nur in dem Falle gut düngt, wenn er noch im frischen Zustande auf den Acker geführt, ausgebreitet und untergepflügt wird, während der am Strande durch langes Liegen bereits ausgelaugte und verfaulte Seetang kaum der Anfuhr lohne.

lichen jedoch übereinstimmenden Analysen vom Schlamme des Nils hervorgeht <sup>1)</sup>).

Derselbe besteht, im lufttrockenen Zustande,  
nach Lajonchère, aus:

In Wasser löslicher Theil	Kieselerde . .	0,05	
	Wasser . .	4,75	
	Organ. Subst. .	4,85, worin 0,21 Stickstoff.	
	Chloralkalien .	0,65	
In Salzsäure löslich	Eisenoxyd . .	11,50	
	Thonerde . .	21,65	
	Kohlens. Kalk .	3,85	
	Kohlens. Magn. .	2,05	
In Wasser u. Salz- säure unlöslich.	Kieselerde . .	46,55	
	Thonerde . .	3,70	
		99,00	

nach der Analyse von Payen und Poinso, aus:

Wasser . . . . .	3,25	} stickstoff- haltig
Organ. Substanz in Wasser löslich . .	0,35	
Organ. Substanz in Wasser unlöslich .	4,46	
Chloralkalien . . . . .	0,07	
Schwefelsaurer Kalk . . . . .	0,37	
Kohlensaurer Kalk . . . . .	6,33	
Magnesia und kohlensaure Magnesia .	4,09	
Kieselerde . . . . .	54,27	
Thonerde . . . . .	10,77	
Eisenoxyd . . . . .	13,18	
Kalk . . . . .	2,86	
		100,00

Beide Schlammproben nahmen, beim Erhitzen in der Luft, durch Oxydation der Eisenverbindungen, eine rothe Farbe an. Lajonchère bestimmte die in Salzsäure löslichen Substanzen erst nach dem Glühen der Masse. In der von Payen und Poinso analysirten Probe, ist offenbar die ganze in die salzsaure Lösung übergegangene Menge von Eisenoxyd und Thonerde, mit der den Silikaten angehörigen Quantität dieser Substanzen, in der Berechnung, vereinigt worden; auch heben

<sup>1)</sup> Erdmann's Journ. für practk. Chemie, Bd. 50 S. 201.

diese letztern Forscher hervor, dass der Nilschlamm keine Spur eines phosphorsauren Salzes enthält, was ganz sicherlich auf einem Irrthum beruhen wird <sup>1)</sup>. Ferner sind die den Silikaten angehörigen Alkalien nicht bestimmt, obgleich solche vorhanden sein müssen, da Payen und Poinso gelbe Glimmerblättchen unter den mechanischen Gemengtheilen hervorheben. Nach dieser Analyse, charakterisirt sich der Nilschlamm als ein feiner, eisenreicher Thon, welcher grosse Mengen von kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia enthält und den an einen möglichst vollkommenen Dünger zu stellenden Anforderungen in jeder Hinsicht Genüge leistet.

## B. Vergleichung mit dem Schlamm der Limane Südrußlands.

Die Wicken zeigen, nach dem Seite 88 u. 89 Gesagten, in ihrem ganzen Verhalten eine gewisse Analogie mit den von Prof. Hasshagen <sup>2)</sup> und Hrn. Konopak <sup>3)</sup> untersuchten Limanen der Nord- und Nordwestküste des Schwarzen Meeres, welche, wie auch die Wicken, durch ein allmähliges Zurückziehen des Meeres hinterbliebene, tiefe Einbuchtungen desselben in das sandige Ufer darstellen, die durch vorspringende Landzungen zum grossen Theil oder gänzlich vom Meere abgeschnitten wurden. Im letztern Fall, stellen sie Strandseen vor, die bei Sturmfluthen und Ueberschwemmungen stets mit

<sup>1)</sup> Abgesehen von den durch die Analyse gefundenen stickstoffhaltigen organischen Substanzen, enthält der Nilschlamm, nach Ehrenberg, 160 Arten Phytolitharien, neben gold- oder silberglänzenden Glimmerblättchen (Monatsbericht der Berliner Academie, 1851, S. 324.

<sup>2)</sup> Результаты химических исследований морских, озерных и лиманных вод и грязей Новороссійскаго края, проф. Хр. Гассегагена, Одесса, 1852.

<sup>3)</sup> Журн. минист. внутр. дѣл, 1853, Июль, отдѣл. II. p. 19. (Ein Auszug aus einem Manuscript des am Orte functionirenden Arztes Konopak.)

neuen Quantitäten Meerwassers versorgt werden, welches, ohnehin stark salzhaltig (1,55 pC. [nach Hasshagen], oder bis 1,76 pC. [nach Goebel] feuerfeste Salze enthaltend), sich durch Verdunstung während der Sommerhitze dermassen concentrirt, dass sein Salzgehalt <sup>1)</sup> dem der Mutterlaugen in den Salinen gleichkommt und ihn sogar noch übertrifft. Der grosse Salzgehalt des Limanwassers gibt zu einer reichlichen Ausscheidung des Salzes in fester Form Veranlassung, die noch durch die äussern Verhältnisse, die geringe Regenmenge, die hohe Lufttemperatur <sup>2)</sup> während des Sommers und dadurch erfolgende starke Verdunstung des Wassers, ausserordentlich begünstigt und, seit jeher, mit Erfolg zur technischen Gewinnung von Kochsalz benutzt wird.

In diesen, wenige Fuss bis einige Faden tiefen, an den Ufern mit rothstengeligen *Salicornia*- und *Salsola*-Arten, umkränzten Limanen, deren Wasser, in dunkeln Nächten durch weingeistflammenähnliches phosphorisches Leuchten oft sich auszeichnend, des starken Salzgehalts wegen keine Fische beherbergt, an deren Statt aber eine Welt kleiner *Crustaceen* und *Anneliden* sich tummelt, findet nun ebenfalls auf einem meist sandigen, mit vielen Muscheln und Seegewächsen bedeckten Boden, eine reichliche Schlamm-*bildung* statt, und

1) Der Gehalt des Limanwassers an festen Salzen variiert, nach Hass-  
hagen's Analysen zu urtheilen, von 10 bis 33 pC. und wechselt beständig,  
je nach den Mengen hinzukommenden atmosphärischen Wassers. Die gewöhn-  
lichen Mutterlaugen der Württembergischen Salinen enthalten 25,6 bis 26,5 pC.  
Salze. (Fehling, chemische Untersuchung der Soolen u. s. w. der Würtemb.  
Salinen. Stuttgart, 1847.)

2) Die gewöhnliche Lufttemperatur jener Gegenden beträgt, während des Sommers, im Schatten 25° R. und in der Sonne 36° R.; an den heissesten Tagen steigt sie im Schatten auf 31° und in der Sonne bis auf 44° R.; dabei schwankt die Temperatur des Limanwassers zwischen 17° und 23° R. und bleibt constant, wenn auch die Lufttemperatur sehr ändert. (Konopak, a. a. O.)

zwar hauptsächlich in den Vertiefungen des Bodens, sowie an den Uferstellen. Diese Schlamm Bildung wird von Konopak <sup>1)</sup> vorzüglich der in grosser Menge daselbst vorkommenden *Ulva lactuca* zugeschrieben, welche, von grüner Farbe und von unzähligen Schalthieren bewohnt, in weiter Ausdehnung auf der Oberfläche des Limanwassers, vorzüglich längs dem Ufersaume wuchert und, theils von den Wellen auf die sandigen Ufer geworfen, nach dem Austrocknen, diese mit einer grauen Schicht überzieht, theils in den Gruben und Vertiefungen der Ufergegenden sich ansammelnd, durch Vermengung mit erdigen Theilen, den bereits vorhandenen Limanschlamm vermehrt. Auch wird solche mit der trivialen Benennung des Limanschlammes (Лиманская глина) bezeichnet.

Die Salze jener Limaue bestehen hauptsächlich aus Kochsalz und Magnesiasalzen (Chlormagnesium und Bittersalz), in seltenen Fällen enthalten sie auch Chlorcalcium in bedeutender Menge. Die übrigen Salze, Chlorkalium, Gyps, Jod- und Bromverbindungen, machen zusammen einen sehr geringen, meist nicht über 1 bis 2 pC. der Gesamtmenge betragenden Antheil aus<sup>2)</sup>).

Der Limanschlamme, welcher, ähnlich unserem Seeschlamme, durch einen bedeutenden Schwefelwasserstoffgeruch sich manifestirt, ist im natürlichen Zustande von den Salzen des Liman-

1) Konopak, a. a. O., S. 29.

2) Die Menge des Jodnatriums und Brommagnesiums im Limawasser ist verhältnissmässig nicht unbedeutend. Der Gehalt des Erstern berechnet sich im Allgemeinen zwischen 0,124 und 0,562 pC. der wasserfreien Salze, der des Letztern zwischen 0,036 und 0,934, auf 100 Theile Salze. In dem wässerigen Auszuge des Schlammes vom Salzsee bei Saki, in der Krimm, steigt die Menge des Jodnatriums sogar auf 2,345 pC. und die des Brommagnesiums auf 4,20 pC. der feuerbeständigen, in Wasser löslichen Salze! Es ist zu vermuthen, dass hier in Hasshagen's Angaben ein Druck- oder Schreibfehler stattgefunden habe.

wassers imprägnirt, welche er bei der Behandlung mit Wasser an dieses abgibt. Der in Wasser unlösliche Theil besteht, wie aus Hasshagen's Analysen ersichtlich ist, vorwiegend aus kohlensaurem Kalk und Gyps, eisenhaltigem Thon und kohlensaurer Magnesia 1).

Zusammensetzung der Salze, welche durch Wasser aus 100 Theilen rohen Limanschlamms ausgezogen werden.

	Odessa	Krimm			Dnjepr
	Limn v. Kujalnizk.	Salzsee b. Leuchth. von Sewastopol.	Salzsee Saki.	See Tschokrak.	Salzsee v. Gute des Herrn Wassal.
Chlornatrium . . . . .	1,650	2,539	9,47	5,860	8,310
Chlorkalium . . . . .	0,096	0,081	2,35	0,095	0,039
Chlormagnesium . . . . .	6,859	4,960	—	3,073	—
Jodnatrium . . . . .	0,051	0,040	0,48	0,041	0,021
Bromnatrium . . . . .	0,090	0,092	0,86	Spur	Spur
Doppelt kohlens. Kalk .	1,060	—	—	—	—
Schwefelsaurer Kalk . .	—	—	—	0,062	—
Schwefelsaure Magnesia	0,931	3,868	1,83	2,080	2,120
Schwefelsaures Kali . .	—	—	0,26	—	0,028
Schwefelsaures Natron .	—	—	3,95	—	2,980
Phosphors. Magnesia . .	—	—	1,27	—	—
Schwefelammonium . .	—	—	2,65	1,659	1,200
Organische Substanzen	—	—	0,55	0,094	0,070
Lösl. Salzmenge in 100 Theilen Schlammes .	10,737	11,580	23,67	12,964	14,768

1) Es werden, in dem bezeichneten Aufsatz des Журн. минер. внутр. дѣлъ, die von Prof. Hasshagen und von dem Apotheker Schwedow ausgeführten Analysen des Wassers und Schlammes eines und desselben Limans (von Kujalnizk) mitgetheilt, deren gänzlicher Mangel an Uebereinstimmung aus der völligen Unkenntniss des Letztern (Schwedow) in den Elementen der analytischen Chemie einfach sich erklärt.

Zusammensetzung des Limanschlamms in 100 Theilen, nach Hasshagen.

	Odessa	Krimm		Kr. Dnjepr	
	Limn v. Kujalnizk.	Salzsee b. Leuchth. von Sewastopol.	Salzsee Saki.	See Tschokrak.	Salzsee v. Gute des Herrn Wassal.
Wasser . . . . .	28,573	30,215	34,20	26,596	42,590
In Wasser lösliche Salze	10,737	11,580	23,67	12,964	14,768
Unlöslicher Rückstand .	60,690	58,205	42,13	40,440	42,642
<i>Derselbe, in 100 Th.</i>					
Kohlensaurer Kalk . . .	36,25	30,312	33,11	31,090	38,301
Kohlensaure Magnesia .	11,68	10,770	—	—	—
Schwefelsaurer Kalk . .	33,21	17,130	10,70	19,116	4,647
Phosphorsaurer Kalk . .	—	—	0,69	—	—
Phosphors. Magnesia . .	—	—	—	—	7,199
Kieselerde, in Alkali lösl.	—	—	—	4,605	—
Einfach-Schwefeleisen .	1,52	0,976	—	3,050	1,993
Organische Substanzen	1,61	—	—	1,050	2,438
Kieselerde . . . . .	3,06	19,090	31,86	35,061	23,101
Thonerde . . . . .	12,13	15,610	8,30	7,025	21,300
Eisenoxyd . . . . .	0,54	6,111	9,52	9,003	1,011
Magnesia . . . . .	—	—	5,82	—	—
Gasarten, in Volum C. des Schlammes oder Wassers, durch Kochen ausgetrieben.	1,36 Luft 0,62 SH 1,96 Vol. pC. des Wassers.	—	1,36 CO <sub>2</sub> 3,61 SH 0,83 CH 5,80 V. pC. des Schl.	1,72 CO <sub>2</sub> 3,90 SH 0,65 CH 6,27 V. pC. des Schl.	1,18 Luft 0,90 SH 2,08 Vol. pC. des Wassers.

Noch muss ich bemerken, dass mein Vater schon vor langer Zeit (nach seiner Steppenreise im J. 1834) das Wasser von vier jener Limane, sowie den Schlamm von Saki ebenfalls untersucht hatte. Bei der Vergleichung dieser von

ihm ausgeführten, in seinem Reisewerke <sup>1)</sup> niedergelegten Analysen mit Hasshagen's Resultaten, zeigen sich die Quantitäten der einzelnen Salze (auf gleichen Salzgehalt bezogen) dermassen gut übereinstimmend, dass man, hierauf gestützt, mit vieler Sicherheit behaupten kann, das Wasser dreier jener Limane (Salzsee von Saki, Rother See bei Perekopj und Siwasch oder Faules Meer) habe innerhalb 20 Jahren fast nicht im Mindesten, das des vierten (See Tschokrak), nur wenig in seiner Zusammensetzung sich geändert. Die chemische Untersuchung des Schlammes von Saki ist von ihm sehr ausführlich a. a. O. mitgetheilt.

Man ersieht aus den vorstehenden Tabellen zur Genüge, dass die Verbindungen, welche die Grundlage des Schlammes in den Limanen bilden, ganz dieselben sind, wie sie in Oesels Strandbuchten und Wicken sich finden: ein Gemenge von Kalk- und Magnesiasalzen mit dem Meersande, neben organischen Substanzen und Schwefelverbindungen; nur ist das quantitative Verhältniss dieser Körper unter sich ein anderes; jene Kalk- und Magnesiaverbindungen sind nicht, wie bei Rootsiküll u. s. w., durch die bei Weitem überwiegenden Massen Detritus gleichsam wie verdeckt, sondern sie treten hier sogar, dem Letztern gegenüber, in vorwiegender Menge auf.

Dagegen erscheint die Menge der organischen Substanzen ausserordentlich gering. Hier dürfte die schwarze Farbe des Schlammes, wie auch von meinem Vater und Hasshagen angegeben worden ist, lediglich dem Schwefeleisen zugeschrieben werden. Nach meines Vaters Angaben jedoch, verlor der im Wasserbade ausgetrocknete Schlamm vom Salzsee Saki, beim Glühen im Platintiegel, 13.46 pC. an organischen und

<sup>1)</sup> Gochel's Reise in die Steppen des südl. Russlands. Dorp. 1838. Bd. II. S. 67 bis 89.

flüchtigen Bestandtheilen. Auch die Natur dieser organischen Materie scheint sich von der unseres Schlammes zu unterscheiden. Denn während in diesem reichliche Mengen in kohlensauen Alkalien löslicher Humussäuren vorhanden waren, konnte m. V., durch Sieden von 1000 Theilen Schlamm von Saki mit 120 Theilen kohlensauen Kalis, in Wasser gelöst, solche nicht erhalten, indem in der resultirenden weingelben Flüssigkeit Salzsäure nicht die mindeste Flockenabsonderung bewirkte. Dagegen erhielt er, durch Digeriren des ausgetrockneten Schlammes mit absolutem Alkohol. 0.45 pC. eines braunen Weichharzes, welches den eigenthümlichen Geruch des frischen Schlammes in hohem Grade besass. Dieses Schlammharz wurde beim Erhitzen vollkommen flüssig, entzündete sich endlich und verbrannte mit heller, russender Flamme, mit Hinterlassung einer geringen Menge Kohle. Endlich wies er noch eine geringe Menge von Quellsalzsäure und eine reichliche Quantität von Quellsäure in diesem Schlamm nach. (Steppenreise II. S. 78).

Auffallend ist das gänzliche Fehlen von Kalksalzen in dem wässerigen Auszuge des Schlammes dreier der Limane, trotz der bedeutenden Menge von Gyps im unlöslichen Rückstande. Dies dürfte nur in einem Falle (Salzsee bei Sewastopolj) durch die bekannte Thatsache seine Erklärung finden, dass Gypslösung, durch kohlensaure Magnesia filtrirt, mit dieser in schwefelsaure Magnesia und kohlensauen Kalk sich umsetzt; auch ist das Vorhandensein einer bedeutenden Menge (fast 9 pC. des Salzgehalts) von doppelt-kohlensaurem Kalk in der wässerigen Lösung des Limans von Kujalnizk, neben der grossen Quantität Gyps und kohlensaurer Magnesia im unlöslichen Rückstand, auffallend.

Die im Limanschlamm reichlich vorhandenen Bedingungen

zur Bildung von Schwefelkies, — grosse Mengen von Gyps und Eisenoxyd, neben organischen verwesenden Substanzen, — lassen mit Gewissheit auch hier auf das Vorhandensein dieses Körpers, ähnlich wie in unserm Schlamme, schliessen.

Aus dem bei Weitem vorwiegenden Gehalt an Kalk und Magnesia im unlöslichen Theil des Limanschlammes, lässt sich ferner mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass, bei dessen Bildung, der jene Gegenden bedeckende, viel Muscheltrümmer führende, pliocene Steppenkalk <sup>1)</sup> einen wesentlichen Antheil nehme.

Leider theilt Prof. Hasshagen nur die Resultate seiner chemischen Untersuchungen allein mit, ohne sich über die Methode, durch welche er zu jenen gelangte, sowie über die mineralogischen Verhältnisse des Limanschlammes und dessen morphologische Bestandtheile specieller auszulassen <sup>2)</sup>. Dieser Umstand, der wol darin seine Erklärung findet, dass Hasshagen jene Analysen mehr in medicinischen Zwecken anstellte, raubt uns die Möglichkeit auf seine Angaben näher einzugehen und lässt somit eine Menge sich aufdrängender Fragen, hinsichtlich jener interessanten Schlammarten, unerledigt.

1) Murchison, Verneuil, Keyserling, Geologie Russlands, übersetzt von G. Leonhard. Bd. I. S. 322.

2) Möge es Hrn. Prof. Hasshagen gefallen, die besagten Desiderate noch nachträglich zu veröffentlichen. Die blosse Angabe fertig berechneter Analysen, zumal so complicirter Aggregate, wie Schlammarten, macht solche für Andere oft nur theilweise brauchbar, räumt der Ungewissheit einen zu grossen Spielraum ein und wird Veranlassung, dass sie nur mit gerechtem Misstrauen empfangen werden können. So z. B. gibt die von Hasshagen mitgetheilte Analyse vom Wasser des Schwarzen Meeres (a. a. O., S. 13) für das Letztere eine so abnorme und sich von der allgemeinen Zusammensetzung des Meerwassers so entfernende Composition an, dass man, aus Mangel näherer Angaben, gewisser Zweifel gegen stattgefundene Irrthümer oder die Richtigkeit der angewandten Methode sich nicht erwehren kann.

So viel erhellt jedoch aus den Analysen der Produkte dieser Salzseen und Limane, dass dem vergleichenden Naturforscher, insbesondere dem geologischen Chemiker, in jenen Gegenden ein reiches und fruchtbares Feld der Forschung sich eröffnet. Nirgends vielleicht würde die Aufeinanderwirkung der Salze des Seewassers und der Bestandtheile des Bodens in der Natur selbst so gut sich studiren lassen, wie dort, in welchem Studium die wichtige Frage nach der Entstehung der unzähligen Salzseen und den Boden der aralokaspischen Ebene erfüllenden und durchdringenden Salzmenge ihre Lösung zu suchen hat.

## X. Vergleichung der Bestandtheile des Schlammes mit den Dolomitbestandtheilen.

Wenden wir uns nun zur Erledigung der Frage, welche die erste Veranlassung zu dieser Arbeit gab, nämlich: „inwiefern lassen sich die Bestandtheile des Oeselischen Schlammes von den Dolomitbestandtheilen herleiten?“ Die Erledigung dieser Frage ist an die Erfüllung dreier Bedingungen geknüpft, sie erfordert nämlich: 1) die Kenntniss der Zusammensetzung des Schlammes, 2) die Kenntniss der quantitativen Zusammensetzung der obersilurischen Gesteine, und endlich 3) die Lösung der Frage, welche Veränderung die Dolomite durch Verwitterung und Zersetzung erleiden und wohin ihre Bestandtheile geführt werden? Die Erfüllung der ersten Forderung ist, so viel es das vorhandene geringe Material erlaubte, in dem Vorhergehenden von mir



versucht worden: hinsichtlich der zweiten, haben die in Dr. Schrenk's Abhandlung niedergelegten Dolomit- und Kalksteinanalysen zur Grundlage zu dienen. In Bezug auf die dritte, bedarf es nur der Erwähnung, dass die Natur, bei der Zerstörung der Dolomite, Kalksteine und dolomitischen Kalksteine, in ganz ähnlicher Weise verfährt, wie der Chemiker.

Nach den von Dr. Schrenk auf S. 16 u. 17, sowie auf S. 40 u. 41 seiner Schrift mitgetheilten Analysen, zerfallen diese Gesteine, bei der Behandlung mit Salzsäure, in einen löslichen Theil, welcher Kalk, Magnesia, Eisenoxyd und Eisenoxydul (als Oxydulcarbonat vorhanden gewesen) und, nach einigen Analysen (Mag. Brinkmann), auch noch Manganoxyd, Thonerde, Spuren von Chlor und Phosphorsäure enthält, und in einen unlöslichen, aus Silikaten bestehenden Rückstand.

Von diesen Bestandtheilen machen Kalk und Magnesia, unter sich in sehr wechselnden Mengen vorhanden, nebst der geringen Menge Eisens, bei Weitem die Hauptmasse des Ganzen, gegen die nur 2 bis 22 pC. betragende Menge der unlöslichen Silikate aus.

An Stelle unserer Salzsäure, bedient sich die Natur der anhaltenden Einwirkung mit Kohlensäure geschwängerten Meteorwassers, wodurch der kohlensaure Kalk, die kohlensaure Magnesia und das kohlensaure Eisenoxydul allmählig aufgelöst und fortgeführt werden. Die Silikate bleiben theils an Ort und Stelle, theils werden auch sie in geringer Menge durch die besagte Einwirkung aufgelöst, theils endlich werden sie, nebst andern Gesteinsantheilen, auf rein mechanischem Wege, durch die Gewässer mit fortgeschwemmt. Auf diese Weise gelangen die zerfallenen Bestandtheile der obersilurischen Gesteine, durch Quellen und Bäche, in die Wicken und Strandbuchten.

Die mir übergebenen Schlammproben sind nun offenbar sehr wenig geeignet, um einen Zusammenhang zwischen ihrer Zusammensetzung und den Bestandtheilen der zu Tage ausgehenden obersilurischen Felsschichten augenfällig darzuthun, wie dies beim ersten Blick auf die vorhandenen Analysen hervorgeht <sup>1)</sup>. Denn gerade die Hauptbestandtheile jener Felsschichten, Kalk und Magnesia, sind, gegen die ganze Schlammmasse im trockenen Zustande gehalten, in einer fast verschwindenden Quantität darin vorhanden und spielen auch, der gesammten von der Säure aufgelösten Menge anderer Körper gegenüber, nur eine sehr untergeordnete Rolle. Es erklärt sich dieser Umstand aber leicht, wenn wir auf die Art der Schlammentstehung zurückblicken. Nicht das anstehende, durch die mechanisch wirkende Gewalt der Wogen zertrümmerte Gestein liefert die Hauptgrundlage des an der Küste sich aufhäufenden Detritus und Schlammes; es wird, im Gegentheil, diese Drift auch besonders noch von aussen herbeigeführt, und verdeckt, durch ihre überwiegende Masse, dasjenige, was als Endprodukt aller irdischen Dinge vom Lande kommt.

In der seichten, stillen Bucht von Rootsiküll fehlt ein heftiger Wellenschlag, geschweige denn eine eigentliche Brandung, ganz und gar, so dass nur das in die Bucht gelangt, was atmosphärische Niederschläge aus den mit Alluvialgebilden, die zum Theil selbst von früheren Anschwemmungen des Meeres herrühren, bedeckten, von häufigen Thon- und Mergellagern durchzogenen Gesteinen der Küste chemisch und mechanisch aufzulösen und wegzuschwemmen im Stande sind. Dies kann aber begreiflicher Weise nur ein Minimum gegen die grossen Massen von Sand und dergl. sein, welche die herr-

1) Siehe die Tabellen S. 33, 34 und S. 81.

schenden heftigen Südwestwinde, im Laufe der Jahrzehende, in die offene Bucht treiben und von denen gerade die specifisch leichtern, feinern, eigentlich schlammbildenden Theile (feiner Thon, Pflanzenreste und dergl.) von dem in jedem Frühjahr stattfindenden Eisgang theilweise wieder entfernt werden.

Ebensowenig eignet sich, wie man sieht, der Schlamm der Wicken zu einer solchen Parallele. Diese, früher selbst einen Theil des Seegrundes bildend und auch jetzt, bei Sturmfluthen und Ueberschwemmungen, mit dem Meere noch immer in momentanen Zusammenhang tretend, verdanken diesem den grössten Theil ihres Detritus und Schlammes. Obgleich hier die relative Menge der von der Säure aufgenommenen Substanzen schon eine weit grössere ist, so dürfte solches dennoch nicht als eine nothwendige Folge davon angesehen werden, dass die Wicken bereits seit längern Zeiträumen dem direkten Einfluss des Meeres nicht mehr so unterworfen sind, wie die Küsten, und dass daher die stets zunehmenden Verwitterungsprodukte der anstehenden Gesteine weniger von jenen accidentellen Grusmassen verdeckt werden.

Der geringe Kalk- und Magnesiagehalt unseres Schlammes rührt unzweifelhaft mit von den Dolomiten und Kalksteinen her, ist aber ebenso gewiss theilweise dem von aussen an die Ufer geschwemmten Seesand und Thon eigen. Würden wir indessen auch im Stande sein, alles dem von der See angeschwemmten Detritus Angehörige abzurechnen, so wäre immer die Menge der nachbleibenden Theile überhaupt eine so verschwindend kleine Grösse, dass die Vergleichung damit, auf Grund der angeführten Analysen, zu einer reinen Zahlenspielerei ausfiele.

Hierzu kommt noch der wichtige Umstand, dass der von

den Gesteinen des Landes herrührende Kalk und die Magnesia grösstentheils im gelösten Zustande, als kohlensaure und schwefelsaure Salze, in die Wicken und Seebuchten gelangen, dort sich zum Theil niederschlagen, meist aber, durch Umtausch ihrer Säuren, als lösliche Salze (Chlormagnesium und schwefelsaurer Kalk) in die Zusammensetzung des Meer- und Wickenwassers eingehen und auf diese Weise der Untersuchung sich theilweise entziehen. Dadurch aber häufen sich die feinen thonigen Theile, welche durch die Verwitterung der Silikate der obersilurischen Gesteine, so wie der zahlreichen erratischen Blöcke entstanden und nun durch Säuren zersetzbar geworden sind, dem Kalk und der Magnesia gegenüber, unverhältnissmässig auf. Dies wird ersichtlich, wenn wir die sämmtliche, in dem löslichen Theil des Schlammes gefundene Menge von Kalk und Magnesia (ohne Berücksichtigung dessen, dass ein grosser Theil dieser beiden als lösliche Salze vorhanden sind) der löslichen Thonmenge (ohne die an Kieselerde gebundenen Alkalien) gegenüberstellen.

In 100 Theilen feuerbeständiger Substanz des Schlammes befinden sich durch Salzsäure aufschliessbar :

	Rootsiküll, Untergrund	Rootsiküll, Obergrund geglüht frisch		Arensb., Gr. Wiek
Kalk + Magnesia . . . . .	0,969	1,285	1,801	4,461
Eisenoxyd + Thonerde + Kieselerde . . . . .	3,432	8,795	6,539	26,566
Verhältniss des CaO und der MgO zum Thon . . . . .	1 : 3,5	1 : 6,8	1 : 3,6	1 : 5,9
CaO- und MgO-Menge, die des Untergrundes als Einheit . . . . .	1	1,3	1,8	4,6
Thonmenge, die des Untergrundes als Einheit . . . . .	1	2,5	1,9	7,7

Hieraus ist ersichtlich, wie im Schlamme die beiden

Hauptgruppen der Dolomitbestandtheile, der Quantität nach, in gerade umgekehrtem Verhältniss vorhanden sind, wie in jenen Gesteinen.

Auch zeigt sich hieraus, was schon zu erwarten war, dass in den oberflächlichen Lagen des Schlammes die Menge löslicher Trümmersmassen weit grösser sei, als in den untern, wofür auch Iwanow's Analyse spricht, und dass diese Menge da am Höchsten steigen müsse, wo sie am Wenigsten einer Vermengung mit der von der See herkommenden Drift unterliegt.

Endlich wird durch diese Zahlen der bereits früher erörterte Einfluss des vorherigen Glühens noch besonders deutlich hervortretend. Wir finden in dem frisch analysirten Schlamm des Obergrundes die Menge der Erden grösser und die der löslichen Silikate weit kleiner, als in dem vorher geglähten.

Es darf indessen aus dem Vorhergehenden keineswegs gefolgert werden, dass überall an der Oeselschen Küste der Schlamm von gleicher Beschaffenheit sei, wie der Rootsiküllsche, und dass er daher, wie dieser, überall zu einer Vergleichung mit dem Kalk- und Magnesiagehalt der zu Tage ausgehenden Gesteine des Littorales, wegen der grossen von aussen herrührenden Driftmassen und der geringen Menge auf eigentlich mechanischem Wege zerstörten Gesteins, untauglich sei. Wenn es an den Küsten Oesels, Dago's, oder der kleinern Inseln, Lokalitäten geben sollte, wo durch Strömungen die angeschwemmte Meeresdrift wieder fortgeführt wird und das aus dem Wasser ansteigende Gestein einer lebhaften Brandung ausgesetzt ist, in Folge dessen es eine starke mechanische Zerstörung erleidet, so werden sich am Fusse dieser Uferfelsen, oder in den zunächst gelegenen Buchten, Trümmersmassen in Form von Sand und Schlamm aufhäufen, welche, verhältnissmässig nur wenig mit anderem Grus gemengt,

durch ihre Zusammensetzung ihre Herkunft von jenen Gesteinen wesentlich bekrunden werden. Für die Möglichkeit solcher Thatsachen sprechen ähnliche allgemeine Vorkommnisse an andern Küsten, wo die eben genannten ursächlichen Bedingungen in reichem Maasse wirksam sind. Betrachten wir so z. B. die Resultate der von Herapath<sup>1)</sup> angestellten Analysen des an den Küsten von Devonshire und Cornwall entstehenden Seeschlammes und Sandes, welche in jenen Gegenden von den englischen Landwirthern massenweise zur Düngung ihrer Felder benutzt werden. Unter der Rubrik *a)* ist der Seesand aus der Bucht von Ilfracombe, unter *b)* sogenannter *Corallines* (Seeschlamm) begriffen; beide sind am Strande von Devonshire und Cornwall gleichmässig verbreitet.

	<i>a)</i> Seesand.	<i>b)</i> Corallines.
Wasser . . . . .	0,500	2,010
Lösliche Salze <sup>2)</sup> . . . .	0,300	Spur
Organische Materie . . .	2,420	9,040
Kohlensaurer Kalk . . .	47,438	84,257
Kohlensaure Magnesia . .	0,097	1,373
Schwefelsaurer Kalk . .	Spur	Spur
Phosphorsaurer Kalk . .	0,025	0,100
Eisenoxyd . . . . .	0,460	0,820
Thonerde . . . . .		—
Fluorcalcium . . . . .	—	Spur
Sand und Kieselerde . .	18,760	2,400
	100,000	100,000

1) Chemical Gazette, 1848, S. 342.

2) Die löslichen Salze bestehen hauptsächlich aus Chlornatrium, schwefelsaurem Natron, schwefelsaurer Magnesia und etwas (schwefelsaurem Kali; Nr. *a*) gab 0,1845 pC. Stickstoff, aequival. 0,224 Ammoniak; Nr. *b*) gab 0,689 pC. Stickstoff, entsprechend 0,837 pC. Ammoniak.

Man ersieht aus dieser Zusammensetzung, dass Beides ein reines Produkt der Zerstörung der anstehenden Kalkfelsen ist, nur wenig mit anderem Detritus gemengt. Die West- und Südküsten Englands unterliegen dieser Zerstörung, durch die starken Brechwogen und die heftigen West- und Südwestwinde, in hohem Grade (de la Bèche); sie werden aber bald von dem auf diese Weise entstandenen Detritus befreit, indem solcher in grossen Massen an die gegenüberliegenden Küsten Frankreichs und Hollands gespült wird, wo er die Häfen versandet und zu einer grossartigen Dünenbildung Veranlassung gibt.

Geht man daher darauf aus, die Zersetzungsprodukte unserer Dolomite, und zwar deren Hauptbestandtheile, in hervorstechender Menge im Seeschlamme oder Sande wiederfinden zu wollen, so sind dazu andere Orte auszuwählen, bei welchen jene vorhin aufgezählten störenden Einflüsse und Bedingungen möglichst wegfallen. Die nach Süden und Westen zu gelegenen Buchten und Wicken aber werden dazu gewiss am Wenigsten tauglich sein.

Schliesslich mag hier noch angeführt werden, dass, wenn man den in Salzsäure unlöslichen Rückstand des Schlammes der Grossen Wieck in der Art berechnet, wie die unlöslichen Rückstände von Gesteinen, Erdarten und dergl. berechnet zu werden pflegen, d. h. wenn man, wie dies hier geschehen ist, die amorphe Kieselerde und das als Schwefelkies vorhanden gewesene Eisenoxyd nicht abzieht, dieser Rückstand fast die Zusammensetzung des in gleicher Weise berechneten, von Prof. Schmidt analysirten unlöslichen Anthells des Dolomits von Fennern <sup>1)</sup>, wenigstens in Bezug auf die Hauptbestandtheile, erhält.

1) Dr. Schrenk, a. a. O., S. 22.

**Arensbürger Grosse Wieck.**  
Unlöslicher Rückstand (nebst der löslichen  
Kieselerde und dem als  $\text{FeS}_2$  vorhanden  
gewesenen Eisenoxyd).

Kieselerde	. . 76,05
Thonerde	. . 11,44
Eisenoxyd	. . 6,87
Kalk	. . 1,86
Magnesia	. . 0,10
Kali	. . 2,54
Natron	. . 0,65
	<hr/> 99,41

**Fennern-Dolomit,**  
Unlöslicher Rückstand.

Kieselerde	. . 77,04
Thonerde	. . 10,94
Eisenoxyd	. . 7,39
Magnesia	. . 0,55
Organ. Bestand-	} 4,08
theile, Wasser	
und Verlust	
	<hr/> 100,00

Es ist von selbst klar, dass dieser vereinzelt stehende Fall einer vielleicht nur zufälligen grossen Aehnlichkeit uns noch nicht das mindeste Recht auf die Entwicklung nahe liegender Schlussketten gestattet.



Ueber  
das Bedingende der Färbung  
in den grauen und gelben Dolomiten der obern  
Silurischen Gesteingruppe  
Liv- und Ehistlands.

Ueber  
das Bedingende der Färbung  
in den grauen und gelben Dolomiten und Kalk-  
steinen der obern Silurischen Gesteingruppe  
Liv- und Ehistlands.

---

Es war natürlich, dass ich, nach Beendigung meiner Analysen des Oeselschen Seeschlammes, von den Eigenschaften, der Zusammensetzung und dem chemischen Verhalten unserer bereits von Mehrern untersuchten, obersilurischen Dolomite durch eigene Anschauung mich zu unterrichten suchte, wobei ich auf einige Thatsachen stiess, die mit bisherigen allgemeinen Ansichten nicht in Einklang zu setzen sind. Hinsichtlich der allgemeinen, bis jetzt bekannten, chemischen Zusammensetzung dieser obersilurischen Gesteine, ist bereits S. 118 das Nöthige gesagt worden. In Bezug auf die Farbe aber, können dieselben, nach Dr. Schrenk's Gruppierung, in zwei grosse Varietätenreihen, die gelben und die grauen Dolomite und Kalksteine, geschieden werden, Varietäten, die in einer und derselben Schicht, in einem und demselben Gesteinsblock, ohne eine allmälige Abstufung in der Farbe, in einander übergehen. Welche successiven Veränderungen nun durch Einwirkung der Atmosphärien in dem Ansehen der ursprünglich dunkelgrauen, blaugrauen Dolomite und Kalksteine vor sich gehen, kann ich unmöglich besser, als mit den eigenen, auf Autopsie in der Natur

gegründeten Worten Dr. Schrenk's wiedergeben, welche daher, um Wiederholungen zu vermeiden, nebst den von ihm gegebenen Erklärungen für jene Veränderungen, auf S. 24 bis 30 und S. 43 seiner Schrift aufmerksam zu vergleichen sind.

Gewisse scheinbare Analogieen in dem Verhalten des in Säuren unlöslichen Rückstands der Dolomite und des Wiekenschlammes brachten mich auf die Vermuthung, dass jene, ähnlich wie der Schlamm, Doppelt-Schwefeleisen im amorphen, höchst fein vertheilten Zustande enthalten könnten, welche Voraussetzung in der That durch das Experiment sich bestätigte, durch welche Thatsache aber alle jene ebenerwähnten Erscheinungen, in Bezug auf das Aussehen der Dolomitgesteine, einer wesentlich andern Deutung unterliegen. Alle im Folgenden von mir untersuchten Dolomite waren von Dr. Schrenk an den angeführten Fundorten gesammelt und mir zur Benutzung mitgetheilt worden.

I. 18,666 gr. grauen, dichten Dolomits von Rootsiküll gaben, in Salzsäure gelöst, 3,612 gr. ausgewaschenen, bei 110° trockenen Rückstands. Davon gaben 3,568 gr., mit schwefelsäurefreiem Salpeter und Aetznatron geschmolzen, nach Abscheidung der löslichen Kieselerde, durch Eindampfen, und der Salzsäure, 0,3733 schwefelsauren Baryt <sup>1)</sup>. Die salzsaure Lösung gab, mit Chlorbarium versetzt, ebenfalls einen nicht ganz unbedeutenden Niederschlag von 0,2508 gr.

II. 11,922 gr. gelben, krystallinischen Dolomits von Ohlo (nordwestlich unweit Arensburg) gaben in der salzsauren Lösung

<sup>1)</sup> Damit keine schwerlösliche Doppelverbindung von schwefelsaurem und salpetersaurem Baryt sich bildete (Mitscherlich), wurde hier, wie in allen schon vorhergegangenen und nachfolgenden Bestimmungen, der in der sehr verdünnten sauren Lösung durch Chlorbarium erhaltene Niederschlag, nach dem Abgiessen der darüberstehenden grossen Flüssigkeitsmenge, mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und mit siedendem Wasser vollständig ausgewaschen.

0,008 gr. schwefelsauren Baryts, ferner 1,040 gr. unlöslichen Rückstand, wovon 1,007, mit Salpeter und Natron behandelt, 0,0242 gr. schwefelsauren Baryt gaben.

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand des grauen Dolomits von Rootsiküll hatte, im nassen (ausgewaschenen) wie in trockenen Zustande, aufs Täuschendste das Ansehen und, mit Ausnahme des thonigen Geruchs, die äussern Eigenschaften des Schlammes der Grossen Wiek. Seine schwärzlichgraue, ins Grünliche ziehende Färbung zeigte sich, unter dem Mikroskop, durch das Vorhandensein amorpher grauer Flocken und dichter schwärzlicher Körnchen bedingt, letztere meist von einer Kleinheit, dass sie die zitternde Molecularbewegung zeigten. Diese Flocken und Körnchen fanden sich den bei Weitem die Hauptmasse des Ganzen ausmachenden farblosen und durchsichtigen Quarkörnchen untermengt. Die Kieselerdekörnchen überstiegen nicht die Grösse von 0,2 mm. und waren zum Theil so fein, dass sie, beim Aussüssen des unlöslichen Rückstands mit destillirtem Wasser, durch das Filtrum gingen. Durch Hinzufügung von etwas Säure zur Waschflüssigkeit, wurde dieser Uebelstand indess völlig aufgehoben und die Flüssigkeit ging klar durch das Filter. Nach dem Glühen, war der unlösliche Rückstand braunroth und die Flocken und Körnchen waren unter dem Mikroskop nicht mehr sichtbar, statt dessen aber braunrothe Massen Eisenoxyds, mit denen auch die Quarkörnchen theilweis überzogen und zusammengekittet erschienen.

Der unlösliche Rückstand des gelben Dolomits von Ohlo hatte dagegen, im nassen Zustande, eine schmutziggrothbraune Farbe, ebenfalls schlammige Consistenz und zeigte sich unter dem Mikroskop auch, der Hauptmasse nach, aus farblosen Quarkörnchen bestehend; dieselben waren jedoch durchschnittlich drei- bis viermal grösser, als die des grauen

Dolomits von Rootsiküll; auch waren sie zum Theil mit einer röthlichgelben Schicht von Eisenoxyd umzogen, woher auch die Farbe der Gesamtmasse rührte; amorphe Flocken, wie bei I., fanden sich weniger, auch waren solche nicht grau, sondern braun gefärbt; schwarze, undurchsichtige Molecule nahm ich fast gar nicht mehr wahr. Beim Durchsuchen mit der Loupe jedoch, fanden sich zwei deutlich erkennbare, metallglänzende, in einander verwachsene, würfelförmige Krystalle von Schwefelkies vor. Nach organisirten Formen, Kieselpanzern, oder deutlich erkennbaren Trümmern derselben, suchte ich in beiden Rückständen vergebens.

Diese Beschreibung der mikroskopischen Gemengtheile des unlöslichen Rückstands der Dolomite gilt im Wesentlichen für alle von mir untersuchten Proben. Die geringen Unterschiede waren fast nur in dem verschiedenen Grade der stattgehabten Verwitterung und der davon abhängigen Grösse der Quarzkörnchen bedingt.

Noch muss ich erwähnen, dass, beim Uebergiessen des grauen Dolomits mit Salzsäure, neben dem Kohlensäuregeruch, ein starker bituminöser Geruch hervortrat. Dieser, vielleicht allen Gesteinen, welche zersetzte organische Substanzen enthalten, eigenthümliche Geruch zeigte sich nur wenig bei den hellern Proben, gar nicht bei den rein gelben.

Die Säure schied aus den grauen Dolomiten Spuren organischer Substanz in wenigen dunkeln, unreinen Flöckchen, die auf und in der Flüssigkeit schwammen, ab. Nach dem Uebergiessen der Dolomitproben mit Salzsäure, wurde über die Mündung des Gefässes gehaltenes, mit essigsaurer Bleilösung getränktes Papier nicht im Mindesten gefärbt. Wurden die Dolomite gepulvert und mit dem Magnet durchsucht, so blieb nicht das Mindeste an diesem hängen, auch der in Salzsäure

unlösliche, ausgewaschene und getrocknete Rückstand gab jenem Nichts ab.

Die von der Schwefelbestimmung nachbleibenden, ausgewaschenen, grösstentheils aus Kieselerde bestehenden, meist rein weissen Rückstände wurden stets auf Titansäure geprüft, nie aber gaben sich die Reactionen derselben kund.

Alle diese Versuche wurden mit jeder der einzelnen Proben wiederholt und ergaben stets dasselbe Resultat. Hieraus erhellt die gänzliche Abwesenheit des Magneteisens, Magnetkieses und Titaneisens in den Dolomiten.

Unter der Loupe deutlich erkennbarer, krystallisirter Schwefelkies wurde, ausser in dem bereits genannten Falle (gelber Dolomit von Ohlo), nirgends gefunden, was, wenn es der Fall gewesen wäre, nicht weiter hätte auffallen können, da diese Gesteine mitunter häufige Schwefelkieskrystalle, oft von nicht unbedeutender Grösse, zu enthalten pflegen. Auch liessen die mir zur Verfügung stehenden Handstücke, beim Zertrümmern, Nichts von jenen Krystallen wahrnehmen.

III. 18,178 gr. weissgrauen Dolomits von Rootsiküll, mit *Eurypterus remipes*, gaben, in Salzsäure gelöst, 3,640 unlöslichen Rückstand; davon gaben 3,554 gr. 0,2917 schwefelsauren Baryt, ferner 0,1927 BaO, SO<sub>3</sub> in der salzsauren Lösung.

IV. 25,245 gr. grauen Dolomits, von ebendaher, lieferten 5,109 gr. unlöslichen Rückstands, ferner 0,3503 BaO, SO<sub>3</sub> in der Lösung; 5,040 gr. unlöslichen Rückstands gaben 0,4647 BaO, SO<sub>3</sub>.

V. 18,443 gr. aschgrauen, krystallinischen Dolomits vom Ojo-Pank, von bedeutender Härte und Tenacität, gaben 2,998 gr. unlöslichen Rückstands, ferner 0,0182 BaO, SO<sub>3</sub> in der Lösung; 1,9 gr. des Rückstands gaben 0,1407 BaO, SO<sub>3</sub>.



VI. 21,082 gr. desselben Gesteins, von etwas dunklerer Färbung, gaben 3,528 gr. unlöslichen Rückstands, ferner 0,0207 BaO, SO<sub>3</sub> in der Lösung; 3,378 gr. des Rückstands gaben 0,4045 gr. BaO, SO<sub>3</sub>.

VII. 10,871 gr. desselben gaben 2,031 gr. unlöslichen Rückstands; davon gaben 2,0 gr. 0,2302 BaO, SO<sub>3</sub>.

VIII. 26,839 gr. gelblichen, feinkrystallinischen Dolomits von Tuttomaggi gaben 4,09 gr. unlöslichen Rückstands, 0,0197 BaO, SO<sub>3</sub> und, nach Abscheidung des Letztern, 0,0213 Kieselerde in der Lösung; ferner 0,0287 BaO, SO<sub>3</sub> aus 3,897 gr. des unlöslichen Rückstands. Die Probe war aus einem Handstück geschlagen, welches den obersten, der Luft ausgesetzten Theil eines Felsblocks bildete; die äussere, der Luft zugekehrte Fläche dieses Handstücks war von etwas zerfressenem Ansehen und von einer dünnen Schicht Eisenoxyd und beginnender Flechtenvegetation stellenweis dunkler gefärbt. Fünf Viertel Zoll von dieser Oberfläche begann, ihr parallel und scharf abgeschnitten, die graublaue Masse des innern Gesteins.

IX. 22,808 gr. grauen Dolomits von ebendaher, an die obere gelbliche Schicht hart angrenzend, gaben 3,1433 gr. unlöslichen Rückstands, ferner 0,0517 BaO, SO<sub>3</sub> und 0,0177 gr. Kieselerde aus der sauren Lösung; 3,026 gr. unlöslichen Rückstands gaben 0,3538 BaO, SO<sub>3</sub>.

X. Ein Handstück eines gelben, krystallinischen Dolomits von Ohlo, welches einzelne horizontale Streifen von dunkel rothgelber Farbe enthielt, die den in einem zweiten grauen, aus dem Innern desselben Felsblocks stammenden Handstück befindlichen horizontalen Streifungen von dunkel aschgrauer Farbe entsprachen, wurde pulverisirt und gleichförmig gemengt. 25,310 gr. dieses gelben Gesteins gaben

4,070 unlöslichen Rückstand; die CHl-Lösung gab 0,0246 BaO, SO<sub>3</sub> und 0,0173 Kieselerde; 4,0 gr. des Rückstands gaben 0,0268 BaO, SO<sub>3</sub>.

XI. 14,270 gr. des pulverisirten, ebenerwähnten, dunkel- aschgrauen Dolomits von Ohlo gaben 1,915 unlöslichen Rückstand; die CHl-Lösung gab 0,0396 BaO, SO<sub>3</sub>; 1,88 gr. des Rückstands gaben 0,224 BaO, SO<sub>3</sub>.

	Hundert Theile Dolomit enthalten :					In 100 Th. des lösl. Antheils.	In 100 Theilen des unlöslichen Rück- stands.	
	In Salzs. unlöslich. Rückst.	In der ClH-Lösung		Im unlöst. Rückstand.			Schwefel.	Schwefel- kies.
		Schwefel- säure.	Kieselerde.	Schwefel.	Schwefel- kies.			
I. Grauer Dol. von Rootsiküll	19,34	0,4722	—	0,2778	= 0,521	0,5854	1,436	= 2,693
II. Gelber Dol. von Ohlo . . . .	8,72	0,0671	—	0,02876	= 0,0539	0,0735	0,330	= 0,6186
III. Grauer Dol. von Rootsiküll	20,02	0,3640	—	0,2256	= 0,423	0,4360	1,1268	= 2,113
IV. Derselbe . . . . .	20,23	0,4762	—	0,2560	= 0,480	0,5970	1,2656	= 2,373
V. Grauer Dol. vom Ojo-Pank.	16,25	0,0338	—	0,1652	= 0,310	0,0422	1,0166	= 1,906
VI. Derselbe, dunkler . . . . .	16,73	0,0337	—	0,2752	= 0,516	0,0405	1,644	= 3,082
VII. Derselbe, desgleichen . . . .	18,68	—	—	0,2952	= 0,553	—	1,580	= 2,962
VIII. Gelber Dol. von Tuttomaggi	15,23	0,0252	0,0792	0,0154	= 0,0288	0,0297	0,101	= 0,189
IX. Grauer Dol. von Tuttomaggi	13,78	0,0778	0,0779	0,2212	= 0,415	0,0902	1,6072	= 3,009
X. Gelber Dol. von Ohlo . . . .	18,98	0,0334	0,0683	0,0174	= 0,0327	0,0412	0,092	= 0,175
XI. Grauer Dol. von Ohlo . . . .	13,42	0,0952	—	0,2195	= 0,4115	0,1111	1,6358	= 3,067

Löslicher Eisengehalt der Dolomite, nach Dr. Schrenk (a. a. O. S. 16).

	Summe des Eisen- Oxyds.	Als Oxydul.	Als Oxyd.
Grauer Dol. von Ojo-Pank . .	2,91	1,72	1,19
Grauer Dol. von Rootsiküll .	2,76	1,63	1,13
Gelber Dol. von Tuttomaggi . .	0,98	—	—
Grauer Dol. von Tuttomaggi .	1,26	—	—

Aus diesen Bestimmungen ist nun zuvörderst die Thatsache unzweifelhaft festgestellt, dass die Dolomite Doppelt-Schwefeleisen in höchst feinvertheiltem, amorphem Zustande enthalten, und dass die blaugraue Färbung dieser Gesteine hauptsächlich von diesem Körper, nicht aber von deren Gehalt an organischer Substanz bedingt sei. Die Nüancirungen in der Farbe der Dolomite, aus dem Grauen, durch das Weissgraue, ins Hellgelbe und Ocherfarbene, sind lediglich von dem mehr oder minder zersetzten Zustand des Schwefelkieses abhängig. Denn dass die organische Substanz in ihnen wol Nichts zum Eindruck der Gesamtfärbung beitragen dürfte, erhellt aus deren ausserordentlich geringer Menge, wobei nicht zu vergessen ist, dass ihre aus dem Glühverluste im unlöslichen Rückstand bestimmte Menge die wirkliche noch übertrifft, indem, beim Glühen, nicht nur die organische Substanz zerstört, und ein Theil des Schwefelkieses, unter Verlust von einem Drittel des ursprünglichen Gewichts, in Eisenoxyd verwandelt wurde, sondern auch die amorphe Kieselerde ihr chemisch gebundenes Wasser verlor. Berücksichtigt man diese Umstände, so möchte die Menge der organischen Substanz in vielen Fällen geradezu als unwägar anzunehmen sein. Es erhellt auch aus den von Dr. Schrenk mitgetheilten Analysen zur Genüge, dass die als organische Substanz angegebene Menge des Glühverlustes keineswegs im Einklange mit der Färbung der Dolomite stehe, sondern vielmehr von der Stärke und Dauer des Glühens abhängig, ungleiche, von der eben genannten Ursache herrührende Grössen geben musste. So gaben die gelblichen, bei 110° trockenen Gesteine von Linden und von Tuttomaggi 0,31 und 0,46 pC. Glühverlust als organische Bestandtheile, während der graulichweisse Dolomit

von Kuigaug 0,33, die grauen Gesteine von Werder 0,04, von Linden 0,34, von Tuttomaggi 0,51, von Pallokulla 0,03, von Ficht 0,06 gaben. Auch ist der Unterschied in dem Glühverlust der verschieden gefärbten Schichten eines und desselben Handstücks nur sehr unbedeutend <sup>1)</sup>, während der Schwefelkies- und Schwefelsäuregehalt auf eine schlagende Weise Hand in Hand mit der Färbung des Gesteins geht.

Dass endlich die geringen Quantitäten organischer Substanz ganz ohne Einfluss auf die Färbung unserer obersilurischen Gesteine sind, dürfte nicht nur durch die ebenangeführten Data, nach welchen die gelben Gesteine oft noch das Vielfache der in manchen grauen eingeschlossenen organischen Bestandtheile enthalten, bewiesen sein, sondern auch durch den Umstand, dass die blendendweisse Kreide der Champagne, welche, wie alle Kreide, notorisch Einschlüsse organischer Natur von mikroskopischer Kleinheit führt, nach Wittstein <sup>2)</sup>, in bei 110° trockenem Zustande, ebenfalls 0,13 pC. derselben enthält.

Von diesem Vorkommen fein vertheilten Schwefelkieses wird eine Anzahl anderer Erscheinungen, die in innigem Zusammenhange damit stehen, nothwendig bedingt.

Wo der beständig wirkende Einfluss der Atmosphärien zu den dolomitischen Gesteinen freien Zutritt hat, also an den der Luft zunächst ausgesetzten Flächen derselben, wird das fein vertheilte Doppelt-Schwefeleisen offenbar allmählig in schwefelsaures Eisenoxydul verwandelt <sup>3)</sup>, dadurch aber leicht er-

1) So der Dolomit von Linden, welcher in den untersten gelben Schichten 0,33, in den innern grauen 0,34 pC. organ. Bestandtheile enthielt, s. Schrenk's Tabelle a. a. O., S. 16 u. 17.

2) Buchner, Repert. der Pharm. III, S. 150. (1818.)

3) Dass der Schwefelkies in den Dolomiten keiner Reduction, sondern nur einer Oxydation unterliegt, folgt schon aus dem Umstande, dass, beim

klärliche Vorgänge durch Wechselersetzung bewirkt, indem die Schwefelsäure ihr gleiches Aequiv. Kohlensäure aus den Dolomiten austreibt und, als Gyps oder Bittersalz, mit Leichtigkeit ausgewaschen wird, während das Eisenoxydul, zuerst von der Kohlensäure gebunden, durch Einwirkung des vom Wasser absorbirten Sauerstoffs, in Eisenoxydhydrat sich umwandelt und meist an Ort und Stelle bleibt, zum Theil aber auch schon als kohlensaures und schwefelsaures Salz ausgewaschen wird.

Daraus folgt, dass die in der salzsauren Lösung befindliche Schwefelsäure, den noch vorhandenen Rest des aus dem Schwefelkies gebildeten Gypses repräsentirend, lange nicht hinreichend sein wird, um dem vorhandenen Eisenoxyd zur Schwefelsäureform zu genügen, was sich auch bei Betrachtung der obigen Tabellen deutlich zeigt.

Ob aber alles von den Dolomiten in die Lösung übergehende Eisenoxyd von dem Schwefelkies herstamme, ist eine andere Frage, die offenbar in allen den Fällen verneint werden muss, wo kohlensaures Eisenoxydul, als solches, einen Theil des isomorphen Magnesia- oder Kalksalzes ersetzend, in den Dolomiten vorhanden ist. Die von mir direkt bestimmte Gesamtmenge der Kohlensäure des grauen Dolomits von Rootsiküll, mit *Eurypterus remipes*, ergab sich nicht einmal hinreichend zur Sättigung allen Kalks und aller Magnesia, welcher Umstand uns daher entweder jeden Gedanken an die Existenz eines kohlensauren Eisenoxyduls in grösserer Quantität verbieten würde, oder aber auf das Vorhandensein einer dritten Säure im Dolomit schliessen liesse. Dagegen ergab der graue

Uebergiessen mit Säuren, keine Spur von Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird. Daraus folgt auch die gänzliche Wirkungslosigkeit der in ihnen enthaltenen organischen Substanz.

Dolomit vom Ojo-Pank eine grössere Menge Kohlensäure als zur Sättigung des sämmtlichen Kalks, der Magnesia und des Eisenoxyduls nöthig ist, welches Resultat, für den Fall, dass das von Dr. Schrenk und mir untersuchte Stück wirklich von einem und demselben Gesteine stammte, die Existenz des ursprünglich vorhandenen Eisenoxydulcarbonats rechtfertigt. Folgende Kohlensäurebestimmungen wurden mittelst eines etwas modificirten Schaffner'schen Apparats ausgeführt.

I.	1,175 gr. grauer Rootsik. Dolomit gab, mit Salpeters. zersetzt,	0,415 CO <sub>2</sub>
II.	1,003 — — — — — Salzsäure —	0,3605 CO <sub>2</sub>
III.	0,976 — — — — — — —	0,336 CO <sub>2</sub>
IV.	0,810 — — — — — — —	0,286 CO <sub>2</sub>
I.	1,122 gr. grauer Dol. vom Ojo-Pank gab, durch Salzs. zersetzt,	0,429 CO <sub>2</sub>
II.	0,985 — — — — — — —	0,373 CO <sub>2</sub>
III.	0,709 — — — — — — —	0,264 CO <sub>2</sub>

In 100 Theilen:

I.	35,32 Kohlensäure	I.	38,23 Kohlensäure
II.	35,94 —	II.	37,87 —
III.	34,43 —	III.	37,23 —
IV.	35,31 —		
Mittel	35,25 —	Mittel	37,77 —

Die aus den Analysen Dr. Schrenk's berechnete Gesamtquantität der an Kalk, Magnesia und Eisenoxydul gebundenen Kohlensäure des grauen Dolomits von Rootsiküll beträgt 36,395 pC., die des grauen Gesteins vom Ojo-Pank 36,704. Da jene Differenz in dem Kohlensäuregehalt des grauen Dolomits von Rootsiküll sich nicht anders erklären liess, als durch die Annahme, dass ein Theil der löslichen Basen vielleicht an Kieselerde gebunden sei, so wurden beide Dolomite darauf geprüft.

1,773 gr. des bei 110° trockenen unlöslichen Rückstands des grauen Dolomits von Rootsiküll gaben, mit Sodalösung

ausgekocht, 0,131 gr. Kieselerde = 1,465 pC. des ganzen Gesteins.

Die aus dem grauen Gestein vom Ojo-Pank durch Sodalösung ausgezogene Menge Kieselerde betrug, schon dem Ansehen nach, weit weniger; ihre quantitative Bestimmung wurde indessen durch einen Unfall gehindert und nicht wiederholt, da es mir fürs Erste nur darum zu thun war, mich von den Thatsachen zu überzeugen, die einen Bezug auf die Zusammensetzung der Dolomite hatten.

Aus dieser grossen Menge löslicher Kieselerde des grauen Dolomits von Rootsiküll ist nun aber ersichtlich, dass nicht nur eine gewisse Quantität durch Säuren zersetzbarer Silikate, sondern auch amorphe, von bereits zersetzten Silikaten herrührende Kieselerde in nicht ganz unbedeutender Menge vorhanden sei. Dieser Umstand erklärt die Eigenschaft vieler Dolomite an der Luft zu erhärten, indem in ihnen ein reiner Vorgang der Cämentation stattfindet, was, unter Andern, z. B. mit dem von Dr. Schrenk <sup>1)</sup> geschilderten Dolomit von Kuigaug, „dem bedeutendsten der Steinbrüche Oesels,“ sicherlich der Fall ist; dieser ist „in seinen untern Schichten ein graulichweisses, dichtes Gestein, ohne eine Spur von organischen Einschlüssen, auf seiner Lagerstätte so weich, dass er mit dem Beile sich bearbeiten lässt, an der Luft aber bedeutend erhärtend.“

Wenn aus dem Nichtgenügen der Kohlensäuremenge zur Neutralisation aller löslichen Basen, so wie aus dem Umstande, dass wir Eisenoxydul und Eisenoxyd in der salzsauren Lösung haben, geschlossen werden muss, dass ein Theil jener Basen an Kieselerde gebunden war, so dürfte dies vorzüg-

1) Schrenk, a. a. O., S. 28.

lich von dem Eisenoxydul gelten, dessen grosse Verwandtschaft zur Kieselerde, bei der Ausführung von Analysen, sich uns bekanntlich oft auf eine fühlbare und störende Weise zu erkennen gibt. Das lösliche Eisenoxyd rührt mithin keineswegs einzig und allein von dem Schwefelkies her, sondern ist zum Theil aus der Zersetzung der Eisenoxydulverbindungen entstanden. Nach Dr. Schrenk's Analyse, enthält der Dolomit von Rootsiküll 2,76 pC. Eisenoxyd im löslichen Theile, wovon aber nur 1,13 pC., als solches, vorhanden waren. Von diesen 1,13 pC. sind nun mindestens 0,237, der gefundenen Gypsmege entsprechend, aus dem Schwefelkies hervorgegangen, welche Zahl indessen gewiss viel zu klein ist, da der gebildete Gyps zum Theil ausgewaschen wird, während das Eisenoxyd grösstentheils an Ort und Stelle verbleibt.

Dass endlich auch freies Eisenoxyd, ursprünglich als solches, in den grauen Dolomiten vorhanden sei, hat an sich nicht die mindeste Unwahrscheinlichkeit, da deren unlösliche Bestandtheile den reinen Charakter eines Thones tragen, ein solcher aber gewöhnlich von freiem Eisenoxyd begleitet zu sein pflegt. Das Eisen ist somit in mindestens vier verschiedenen Formen im löslichen Antheil der Dolomite enthalten: als Oxydulcarbonat und -Silikat, als ursprünglich freies und endlich als aus der Zersetzung der andern Eisenverbindungen hervorgegangenes Eisenoxyd. Es ist klar, dass die Bestimmung des quantitativen Verhältnisses dieser vier Formen eine Unmöglichkeit ist, auch an sich keinen Werth haben kann, da es genügt die Menge des in beiden Oxydationszuständen überhaupt vorhandenen Eisens, so wie die des Schwefelkieses, zu ermitteln.

Nach dem Vorhergehenden, ist die bedeutende Menge des Schwefelkieses in den grauen Dolomiten, gegenüber sol-

cher in den gelben, selbstverständlich. Es wird ferner dasselbe Gestein in seinen untern Schichten stets eine grössere Gesamtmenge von Eisen darbieten, als in den obern<sup>1)</sup>, während in diesen die relative Menge des Eisenoxyds solche in den untern und grauen Schichten übertreffen muss, welche Voraussetzung, bei der Ansicht der Eisenmengen in der von Dr. Schrenk mitgetheilten Tabelle von Dolomitanalysen, im Wesentlichen sich bestätigt<sup>2)</sup>.

Endlich prüfte ich die obersilurischen Dolomite noch auf einen Gehalt an Alkalien, Chlor und Phosphorsäure. Bei der Analyse des grauen Gesteins von Tuttomäggi, ergaben sich, unter den in Salzsäure löslichen Bestandtheilen, 0,181 pC. Kali und 0,172 pC. Natron. Der graue Dolomit von Ohlo enthielt 0,210 pC. Kali und 0,056 pC. Natron. Zieht man den gepulverten Dolomit mit Wasser aus, so sind die Alkalien in dem wässerigen Auszuge nachweisbar (s. weiter unten). Silberlösung trübte den salpetersauren Auszug der gelben Gesteine von Ohlo und Tuttomäggi nicht merklich, während in dem der sämmtlichen grauen stets eine geringe Fällung bewirkt wurde.

Ein Gehalt an Phosphorsäure war in allen von mir darauf untersuchten obersilurischen Dolomiten (von Rootsiküll, Ojo-Pank, Tuttomäggi und Ohlo), vermittelst des Reagens von

1) Durch die beständige Infiltration der atmosphärischen Gewässer, werden die Oxydulverbindungen des Eisens aus den obern Gesteinschichten in die untern geführt und daselbst aufgehäuft, während zugleich eine Oxydation aller Eisenverbindungen in um so höherem Masse stattfindet, je näher sich die Schichten der Luft befinden.

2) Schrenk, a. a. O., S. 16 u. 17, vergl. die Eisenmengen in den obern und untern Schichten der Dolomite von Linden und Tuttomäggi, so wie den bedeutenden Eisengehalt der grauen Gesteine von Fennern, vom Manedi-Gesinde auf Moon, vom Ojo-Pank und Rootsiküll auf Oesel, gegenüber dem der gelben von Kuivast auf Moon, Addafer und Woisek in Nordlivland.

Sonnenschein, mit Leichtigkeit nachweisbar, und zwar war der nicht ganz unbeträchtliche Niederschlag, welchen die ammoniakalische Molybdänsäurelösung im salpetersauren Auszuge der Dolomite hervorbrachte, bei den grauen Varietäten meist bedeutender, als bei den gelben. Zuzufolge zweier Bestimmungen, nach der neuen Methode von Alvaro Reynoso <sup>1)</sup>, gaben 9,105 gr. grauen Dolomits von Ohlo 0,033 PO<sub>3</sub> und 7,20 gr. desselben Gesteins 0,0237 PO<sub>3</sub>, also 0,373 und 0,329, im Mittel 0,351 pC. Phosphorsäure.

Dieser Gehalt der grauen Dolomite an fein vertheiltem Doppelt-Schwefeleisen, so wie an löslichen Alkalisalzen, dürfte die Hauptursache ihrer wasseranziehenden Kraft sein, vermöge deren sie den Namen der „Wasserfliesse“ tragen <sup>2)</sup>. Denn, abgesehen davon, dass feinertheilter Eisenkies, wie sämtliche andern Schwefelmetalle in dem entsprechenden Zustande, schon für sich feuchtigkeitsanziehend wirkt, um seiner Neigung zur Zersetzung zu genügen, so werden die durch seine Oxydation gebildeten, leichtlöslichen, schwefelsauren Salze so lange wasserbindend wirken, bis sie durch einen Ueberschuss desselben völlig ausgelaugt sind, was nur sehr langsam erfolgen kann. Es wird daher in den untern, grauen Gesteinen, den Wasserfließen, stets eine weit grössere Menge freier schwefelsaurer Salze vorhanden sein, als in den obern, gelben, wie dies aus den gemachten Bestimmungen insbesondere bei Betrachtung der in mancher Hinsicht lehrreichen Gesteine

1) Durch mehrere quantitative Probeversuche hatte ich mich schon vorher überzeugt, dass jene Methode Reynoso's zur Bestimmung der Phosphorsäure, mittelst metallischen Zinnes und Salpetersäure, wenn sie mit reinem Material und der gehörigen Vorsicht ausgeführt wird, in der That völlig befriedigende Resultate liefert. Die gefundenen Werthe fielen um Weniges zu niedrig aus.

2) Vergl. auch Schrenk, a. a. O., S. 24 u. 26.

von Tuttomäggi und Ohlo. auch in der That hervorgeht (s. die Tabelle). Dass der Thongehalt der Dolomite, d. h. ihr Gehalt an unlöslichen Bestandtheilen, an sich. Nichts dazu beiträgt, ihnen die Eigenschaft zu ertheilen, viel Feuchtigkeit aufzunehmen und in sich festzuhalten, zeigt sich schon daraus, dass dieser Thongehalt in vielen der obersilurischen grauen Gesteine ein sehr unbedeutender ist (s. die Analysen bei Schrenk. a. a. O.). so wie auch aus dem Umstande, dass, in einem und demselben Stück oder Block, die gelbe obere Schicht einen weit bedeutendern Thongehalt zeigt, als der darunter angrenzende, graue Wasserfluss (Gesteine von Tuttomäggi und Ohlo).

Es ist mithin erklärlich, weshalb die gelben Schichten, welche die Einwirkung der Atmosphären bereits erfahren haben und, durch solche, des bei Weitem grössten Theils ihres Schwefelkieses und ihrer leicht löslichen wasseranziehenden Salze bereits beraubt worden sind, vorzüglich zur Benutzung als Bausteine sich eignen, während die grauen Wasserflüsse, wegen ihres Gehalts an unzersetztem Schwefelkies und an löslichen Salzen, deren Menge durch Infiltration aus den obern gelben Schichten noch vermehrt worden ist, zu solcher Anwendung untauglich sind und nicht abgebaut werden.

Das im Vorhergehenden speciell über die von mir untersuchten Dolomite Gesagte dürfte mit vollem Recht auch für alle andern obersilurischen Dolomite und Kalksteine gelten.

Sogleich nach Feststellung dieser Thatfachen, suchte ich unter den vielen vorhandenen, von zahlreichen Chemikern angestellten Dolomit- und Kalkstein-Analysen (wir besitzen deren bereits mehrere Hunderte) nach einer Bestätigung derselben, fand aber nirgends Schwefelkies, wol aber bei vielen, unter der Anführung der physikalischen Eigenschaften, graue,

blaue, selbst schwarze Färbung angegeben, oft einen kleinen Gehalt von Schwefelsäure und fast stets Eisenoxyd in abwechselnden Mengen. Obgleich dieser Bestandtheil Allen, die sich mit Dolomiten beschäftigten, entgangen zu sein scheint, so möchte ich dennoch mit vieler Gewissheit behaupten, dass die meisten Dolomite und Kalksteine, welche eine graue, blaue, überhaupt dunkle Färbung zeigen <sup>1)</sup>, diese Färbung nicht, oder doch wenigstens weit weniger der ihnen beigemengten Kohle, als vielmehr dem für das blosse Auge unsichtbaren, feinvertheilten Eisenkies verdanken.

Um diese Generalisation zu begründen, dürfte es hinreichend sein auf die zahlreichen vorhandenen Dolomitanalysen zu verweisen, die in den einzelnen Jahrgängen von Liebig's Jahresberichten gesammelt und in ihren Resultaten zusammengestellt worden sind; nirgends ist Eisenkies angegeben, in vielen Fällen aber in der Angabe der Eigenschaften und Bestandtheile alle Bedingungen angedeutet, die dessen Vorhandensein sehr wahrscheinlich machen. Sollen mithin alle diese Analysen Anspruch auf Genauigkeit in chemisch-geologischer Beziehung machen, so wären sie sämmtlich, in mehr als einer Beziehung, einer Revision zu unterwerfen, da das über die Bestandtheile der obersilurischen Dolomite von mir Angeführte auch eine allgemeine Geltung für die analogen sedimentären Gesteine sämmtlicher geologischer Formationen haben dürfte. Unter den zahlreichen hierher gehörigen Beispielen, will ich nur zwei aufführen, die auch in gewisser anderer Beziehung bemerkenswerth sind.

1) Auch Bischof, in seinem vortreflichen Lehrbuch der physikal. und chem. Geologie, erklärt überall, wo er auf die dunkle Färbung der sedimentären Kalksteine und Dolomite zu sprechen kommt, dass solche von einem Gehalt an organischer Substanz bedingt sei. S. Bd. II. S. 1001, 1021, 1140.

Forchhammer <sup>1)</sup> erwähnt des häufigen Vorkommens von Gyps in den Dolomiten und sucht diese Thatsache mit der von ihm aufgestellten Theorie der Dolomitbildung in Einklang zu bringen, indem er das Vorhandensein der Schwefelsäure als eines primären, die Dolomitbildung mit bedingenden Agens annimmt. Er sagt, „da der Gyps sich ursprünglich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf kohlen-sauren Kalk gebildet hat, so muss die dadurch frei gewordene Kohlensäure, bei Gegenwart von Wasser, eine grosse Menge kohlen-sauren Kalkes aufgelöst, und diese Auflösung, in der Wechselwirkung mit dem Seewasser, dolomitische Kalksteine gebildet haben.“

Zur Stütze dieser Ansicht, führt er einen dahin gehörigen Dolomit von Stigsdorf in Holstein auf, der „schwarz und blasig wie eine Lava, ziemliche Geröllsteine enthält“ und folgende Zusammensetzung hat:

Kohlensaurer Kalk . . .	80,55
Schwefelsaurer Kalk . . .	0,95
Kohlensaure Magnesia . . .	7,49
Kieselerde . . . . .	5,82
Eisenoxyd und Thonerde . . .	2,83
Kohle, Wasser, Verlust . . .	2,36
	100,00

Aus der ganzen Zusammensetzung dieses Gesteins, so wie aus der dunkeln Färbung desselben, ist nun mit Sicherheit zu schliessen, dass solches eine nicht unbedeutende Menge Schwefelkies enthalte, dass mithin der Gyps in diesem Dolomit nicht, wie jener ausgezeichnete Forscher annimmt,

1) Oversigt over det Kongelige Danske Videnskabs. Selskabs. Forhandlinger. 1849. 5, 6 p. 83 und daraus in Erdmann's Journal. Bd. 49. S. 64.

als primärer, sondern vielmehr als secundärer, durch Oxydation von Eisenkies erzeugter Bestandtheil anzusehen sei, so wie endlich, dass die Schwefelsäure desselben zur Dolomitbildung selbst Nichts beigetragen habe.

Ein von Dr. R. v. Planta und Dr. Kekulé<sup>1)</sup> untersuchter, schiefriger, dunkelblaugrauer Kalkstein von Zizers im Canton Graubünden, welcher beim Brennen schmutzgelb wird und sich dann sehr mager verhält, ferner, ohne Cämentzusatz, direkt zu Wasserbauten angewendet werden soll, hat, im ungeglühten Zustande, 80,39 pC. in Salzsäure löslicher Theile, wovon 1,49 kohlen-sauren Eisenoxyduls und Spuren schwefelsaurer Salze angegeben werden. Nach dem Brennen hingegen, zeigt er 76,36 pC. löslicher Theile, welche 3,10 Eisenoxyd enthalten. Die Zusammensetzung dieses Gesteins möge hier folgen:

Zusammensetzung des frischen Gesteins. Spec. Gew. 2,92.	Zusammensetzung des ge- brannten Gesteins.
In Salzsäure löslich:	Kalk . . . . . 67,74
Kohlensaurer Kalk . . . . . 77,72	Magnesia . . . . . 0,61
Kohlensaure Magnesia . . . . . 0,84	Eisenoxyd . . . . . 3,10
Kohlensaures Eisenoxydul . . . . . 1,49	Thonerde . . . . . 1,42
Thonerde . . . . . 0,25	Kieselerde . . . . . 3,46
Manganoxyd und -oxydul . . . . . 0,09	Sand (in Salzsäure unlösl.) 23,64
Summe 80,39	Chlormetalle und Verlust 0,03
	100,00
In Salzsäure unlöslich:	
Kieselerde . . . . . 16,79	
Thonerde . . . . . 0,48	
Eisenoxyd . . . . . 0,97	
Spuren von Kalk etc. und Verlust 0,35	
Summe (direkt bestimmt) 18,59	
Wasser . . . . . 0,54	
Spuren von Chlormetallen, schwefel- sauren und phosphorsauren Salzen und Verlust . . . . . 0,48	
100,00	

1) Liebig's Annal. Bd. 87. S. 366.

Hier möchte ich, ausser auf die so deutlichen indirekten Beweise des Vorhandenseins von feinzertheiltem Schwefelkies, noch auf die schon früher besprochenen Einwirkungen des Glühens von Gesteinen, Erd- und Schlammarten auf die Resultate der Analyse derselben hinweisen<sup>1)</sup>. Hätte dieses Gestein eine hinreichende Menge unlöslicher Alkalisilikate gehabt, so wäre die Menge löslicher Bestandtheile nach dem Brennen vielleicht nicht kleiner, sondern eher grösser geworden.

Es war mir nicht wenig überraschend, als ich, beim weitem Nachsuchen nach ähnlichen Thatsachen, in einer Abhandlung Ebelmen's, für gewisse Kalksteinschichten der Juraformation, ganz ähnliche äussere Vorgänge geschildert fand, wie sie von Dr. Schrenk für die obersilurischen Dolomite Oesels beobachtet wurden, die Ebelmen, mit meiner Deutung übereinstimmend, dem Vorhandensein einer übrigens ausserordentlich kleinen Menge Eisenkies zuschreibt. Diese von zwei verschiedenen Seiten her so ganz unabhängig von einander gefundenen Resultate tragen durch ihre Uebereinstimmung nicht wenig dazu bei sowol die Deutung selbst, als die vorhin von uns ausgesprochene Generalisation, zur Gewissheit zu erheben. Ich setze daher im Nachstehenden Ebelmen's Worte<sup>2)</sup> unverkürzt her: „Die Jurassische Formation enthält bekanntlich sehr mächtige Kalksteinschichten, welche gewöhnlich entweder partiell oder gänzlich eine blaue Färbung besitzen. Wenn die Färbung nur partiell ist, so bemerkt man, dass die blauen Parthieen Mandeln bilden, deren Oberfläche von den Schichtungsflächen oder den Spalten, durch welche das Wasser sich in die Lager einfiltrirt, stets entfernt ist.

1) s. die vorhergehende Abhandlung S. 66.

2) Comptes rendus. XXXIII. p. 678, und Erdmann's Journal, Bd. 55, S. 178 (1852).



Der gelbliche Theil des Gesteins, welcher stets seine äussere Umhüllung bildet, scheint durch die Veränderung des blauen Theiles entstanden zu sein. Die blaue Farbe wird ursprünglich die ganze Masse durchdrungen haben, denn wir bemerken, dass sich in den von der Oberfläche entferntesten Lagen die blaue Farbe am besten erhalten hat. Ich fand, dass der blaue Kalkstein des untern Ooliths (cornbrash) ungefähr 0,002 Eisenbisulfür enthielt, während der gelbe, die Decke bildende Kalkstein keines enthielt. Die blaue Färbung scheint von dem durch die ganze Masse zerstreuten Doppeltschwefeleisen herzurühren, welches durch den oxydirenden Einfluss der infiltrirenden Gewässer verschwindet.“

Nachdem die wahre Ursache der graublauen Färbung in den dolomitischen Gesteinen einmal festgestellt war, lag es sehr nahe denselben Stoff auch als Bedingendes der Färbung für die feinen schwarzen Ueberzüge vieler Petrefakten in jenen Gesteinen anzunehmen, wie solches auch schon aus Dr. Schrenk's Schilderung nothwendig hervorgeht. Er sagt a. a. O., S. 23: „Der graue Dolomit vom Ojo-Pank und der Johanniskirche, an der Nordostküste Oesels, zeigt sein Pigment in kleinen, doch dem blossen Auge schon sichtbaren Fragmenten schwarzer, verkohlter Trilobitenschalen, die einerseits, bei abnehmender Kleinheit, eine gleichmässige aschgraue Färbung des Gesteins bewirkte, während andererseits vollständige Individuen des *Encrinurus punctatus* und der *Calymene Blumenbachii*, mit schwarzem, kohligem Schalenüberzug in demselben Gestein enthalten sind und alle daraus stammenden, an der flachen Meeresküste bei der Kirche Johannis in solcher Menge angeschwemmten Individuen dieser Arten denselben Ueberzug getragen haben, wovon noch häufige Spuren selbst an diesen gerollten Exemplaren sich erhalten zeigen.“

Diese Identität der Ursache wurde nachgehends auch durch die Beobachtung festgestellt. Hr. Cand. Fr. Schmidt fand nämlich <sup>1)</sup> in zahlreichen Steinkernen des blauen Dolomits vom Püssininna-Pank, auf der Insel Moon, dieselben schwarzen Ueberzüge, welche an einigen Steinkernen deutlich in kleine Schwefelkieskrystalle übergingen, was ihn veranlasst jenen schwarzen Ueberzug dem in grosser Menge im Gestein enthaltenen Schwefelkies zuzuschreiben. Ebenso zeigten die Steinkerne des Dolomits der Insel Schildau „die schönsten Uebergänge von einfach schwarzen Ueberzügen zu glänzenden Decken von Schwefelkieskrystallen.“ In einer Anmerkung zu dieser Beobachtung Schmidt's, spricht sich Dr. Schrenk aus eigener Anschauung gleichfalls für einen solchen Zusammenhang aus, indem er zugleich die Behauptung auch auf die sogenannten Fucoidenreste im blauen Thon, welcher die Unterlage des silurischen Systems bildet, ausdehnt. „In den schwarzen Ueberzügen, welche auf Haarklüften dieses Thons die unregelmässigen, verzweigten Gestalten mancher Fucoiden nachahmen,“ gewahrte er einen deutlichen, ganz allmäligen Uebergang zu sehr fein krystallinischen Schwefelkieskrusten. Einzelne von Dr. Schrenk mir gezeigte Handstücke blauen Thons und Petrefakten von den angeführten Lokalitäten, wo ein solcher allmäliger Uebergang der schwarzen Ueberzüge in Schwefelkies besonders deutlich hervortrat, liessen keinen Zweifel an der Thatsache obwalten.

Damit übereinstimmend, wurde auch durch die chemische Prüfung des schwarzen, scheinbar von amorpher Kohlensubstanz gebildeten Ueberzuges nachgewiesen, dass derselbe hauptsächlich aus Schwefelkies bestehe, wenschon, da, wegen

1) S. Archiv für die Naturkunde Liv-, Ehst- u. Kurlands. Zweite Serie, 1854. Band I. S. 9, 10 u. 11. (Flora der Insel Moon, von Fr. Schmidt.)

des geringen mir zu Gebote stehenden Materials, der Beweis nur von einer Seite sich führen liess, die wenn auch schwache Möglichkeit, dass auch wirkliche Kohle, von organischen Resten herrührend, an jenen schwarzen Ueberzügen Theil habe, dadurch nicht völlig ausgeschlossen wurde. Die in der Natur gar nicht selten vorkommende direkte Umwandlung organischer Körper in Schwefelkies einerseits, so wie anderseits die häufige Vergesellschaftung von Schwefelkies und Kohle, wie eine solche z. B. in der Steinkohlenformation in grossartigem Maassstabe uns entgegentritt, könnten dafür sprechen.

Handstücke des blauen untersilurischen Thons liessen sich, in der Schichtenrichtung, mit Leichtigkeit in horizontale Platten spalten, auf deren Flächen die für Fucoiden geltenden Gebilde in ganz unregelmässigen Gestalten, als Ueberzüge auf den Haarklüften des Gesteins sich sehen liessen. Bisweilen gehen diese Ueberzüge allmählig in gelbrothes Eisenoxyd über, welches mitunter ganz die Stelle jener kohlenähnlichen Reste vertritt. Diese Thatsache allein wäre schon hinreichend, um keinen Zweifel über die wahre Deutung jener Ueberzüge übrig zu lassen. Auch gestatteten sie keine Trennung von der Gesteinfläche, welcher sie auflagen, von der sie nur durch Abschaben sich entfernen liessen, wobei man, wegen der ausserordentlichen Feinheit dieser Ueberzüge, stets ein graues Pulver erhielt, das zum grössten Theil aus dem die Unterlage bildenden Thon bestand, welcher jene schwarzen Theile beigemengt enthielt. Es musste mithin eine vergleichende Schwefelbestimmung in dem abgeschabten Pulver einerseits, und im Thon für sich, anderseits, vorgenommen werden.

I. Aus einem circa 250 gr. schweren Stück untersilurischen Thons von Orro, an der ehstländischen Seeküste, wurden die schwarzen Ueberzüge von der Kluftfläche überhin

abgeschabt: das feingeriebene, 0,465 gr. betragende, graue Pulver gab, wie gewöhnlich mit reinem schwefelsäurefreiem Natron und Salpeter behandelt, 0,0612 gr. BaO. SO<sub>3</sub>.

II. 1,169 gr. desselben schwarzen Ueberzuges, durch möglichst sorgfältiges Abschaben vom Gestein mit der Messerspitze erhalten, gaben 0,3042 gr. BaO. SO<sub>3</sub>.

III. 3,603 gr. feingeriebenen Thons, für sich, gaben 0,0412 gr. BaO. SO<sub>3</sub>.

100 Theile feingeriebenen Thonpulvers enthielten mithin:

- |                              |                     |
|------------------------------|---------------------|
| I. Von den schwarzen Stellen | 9,870 Schwefelkies. |
| II. Desgleichen              | 19,515              |
| III. Der Thon für sich       | 0,838               |

Durch diese Zahlen scheint die oben ausgesprochene Ansicht hinlänglich erwiesen zu sein. Ein zu demselben Behuf von Dr. Schrenk mir zugestelltes Handstück eines dunkelaschgrauen Dolomits mit im Gestein enthaltenen, unregelmässig gestalteten schwarzen Ueberzügen, vom Ojo-Pank, ergab für diese ein ähnliches Resultat. Auch hier waren diese schwarzen Ueberzüge meist auf der einen Seite innig mit dem Gestein verwachsen, während die andere freilag. Mitunter waren es deutliche Steinkerne, welchen die schwarzen Schwefelkieskrusten aufsassen, und dieselben erschienen, auf dem Querbruch betrachtet, meist beiderseits gegen das Gestein scharf abgegrenzt: nicht selten jedoch war eine solche scharfe Trennung von dem Gestein nur nach einer Seite zu beobachten, während auf der entgegengesetzten Fläche die schwarzgefärbte dünne Schicht, an Intensität der Färbung abnehmend, unmerklich in das aschgraue Gestein überging. Diese Thatsachen weisen unwidersprechlich auf eine allmählig erfolgte Infiltration des im Gestein vertheilten Schwefelkieses in dessen Haarspalten und Klüfte, wo derselbe als Ausfüll-

lungsmasse dient. Es zeigt sich diese Infiltration des Schwefelkieses auch an andern Vorkommnissen deutlich erkennbar. So sahe ich an einem Kalkstein aus dem Laaksberge, bei Reval, die Drusenwandung zunächst mit einer liniendicken Schicht glänzenden Schwefelkieses ausgekleidet, deren Oberfläche, nach dem Innern der Höhlung zu, die Kalkspathdruse trägt. Ferner finden sich häufig, im Dolomit des Ojo-Pank, aufeinanderfolgende dünne Schichten von Schwefelkies, in der Umgebung von Drusenräumen, den Krümmungen der Drusenwandung in genau parallelen Abständen folgend. Oft enthalten auch die Kalkspathkrystalle in den Drusen selbst zahlreiche kleine Eisenkieskrystalle, theils zwischen den Spaltungsflächen eingeschlossen, theils an ihrer äussern Oberfläche aufsitzend. Hieraus folgt nun eine stets von aussen erfolgende Vererzung der Steinkerne; die durch Wegführung der Kalkschalen in dem Gestein entstandenen Höhlungen werden durch eine allmälige Infiltration von Schwefelkies ausgefüllt.

Die Fucoiden im untersilurischen blauen Thon liessen mit bewaffnetem Auge durchaus keine pflanzliche Struktur erkennen. Ihre schwarze, kohlige Farbe, so wie ihre die Gestalt gewisser Kryptogamen (*Fucus*) nachahmenden Formen, waren die Hauptbeweggründe gewesen, um ihnen organische Natur zuzuschreiben und sie als die ältesten Pflanzenreste in den paläozoischen Sedimenten unseres Planeten zu betrachten<sup>1)</sup>. Stellt es sich aber, wie mehr als wahrscheinlich, heraus, dass diese Gebilde keinen Kohlenstoff enthalten und als einfache Ausblühungen von Schwefelkies auf den Haarspalten des Thons zu betrachten sind, so ist klar, dass, so lange nicht

1) The Geology of Russia in Europe and the Ural Mountains by R. J. Murchison, E. de Verneuil and Count A. v. Keyserling. S. 36 ff. und S. 580.

eine pflanzliche Struktur, wonach sie als verkieste Pflanzenreste anzusehen wären, daran nachgewiesen wird, solche aus der Reihe der Petrefakten zu streichen sind. Die wenigen, vorläufig auf einen Gehalt von Kohlenstoff in den schwarzen Stellen von mir geprüften Stücke liessen keinen erkennen. Der Thon selbst enthielt nur eine Spur von Carbonaten. Um indess den Beweis vollständig zu führen, wären weit grössere Mengen von Material erforderlich, als eine wohlgeordnete Sammlung dieser Gesteine zu missen vermochte.

Suchen wir nun im Folgenden, auf Thatsachen gestützt, das Gesetzmässige in der so veränderlichen Zusammensetzung unserer Dolomite zu ermitteln, indem wir den Ursachencomplex hervorheben, durch welchen die Natur die so wechselnde Composition dieser Gesteine bewirkt.

G. Bischof gelangt aus seinen, hauptsächlich auf Grandjeans<sup>1)</sup> Arbeiten gestützten, mit musterhafter Kritik geführten Untersuchungen zu dem Schluss, dass aller Dolomit, sofern er in Gebirgsmassen auftritt, als ein Umwandlungsprodukt der ursprünglichen Kalkgebirge zu betrachten sei, indem einerseits ein Theil des kohlensauren Kalks, im Kalkstein, gegen einen äquivalenten Theil kohlensaurer Magnesia, aus den das Gestein durchdringenden Gewässern, ausgetauscht werde, anderntheils aber eine blosser Auslaugung des Kalkcarbonats aus dem magnesiahaltigen Kalkstein stattfinde. In beiden, oft zusammenwirkenden Fällen, wird das Gestein magnesiareicher und geht endlich in Dolomit über<sup>2)</sup>.

Die Kalkgebirge selbst sind theils durch Abscheidung

1) Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie, Geognosie und Petrefaktenkunde, herausgeg. von Leonhard und Bronn. Stuttg. 1844. S. 543 ff.

2) Bischof, Lehrb. d. chem. und physik. Geol. Bd. II. S. 1190.

des im Meerwasser gelösten kohlensauren Kalks durch die Seethiere entstanden (Korallenkalk), theils durch mechanischen Absatz der von den Flüssen ins Meer geführten, in Suspension erhaltenen oder gelösten feinen Theile, welche, nach Bischofs Analysen, hauptsächlich aus einem Gemenge von Kieselerde mit Kalk- und Magnesiicarbonat bestehen. Alle sedimentären Kalksteine, auch die reinsten, enthalten Magnesia. Indem nun Bischof <sup>1)</sup> den von Forchhammer gefundenen, meist sehr unbedeutenden Magnesiagehalt, in 17 Analysen von Schalen und Gehäusen niederer Seethiere, mit dem Gehalt des Meerwassers an Magnesia vergleicht, gelangt er zu dem Schluss, dass die, im Verhältniss zum Kalk, in so geringer Menge durch organische Thätigkeit abgeschiedene Magnesia unmöglich ein Aequivalent der dem Meere von den Flüssen zugeführten Quantitäten kohlensaurer Magnesia sein könne und diese somit im Meerwasser stets sich anhäufen müsste. Dass eine solche übermässige Anhäufung nicht stattfindet, erklärt er, nach seinen Untersuchungen, durch die Bildung von Magnesiasilikaten (Speckstein, Chlorit und Serpentin) einerseits, so wie anderseits durch die beständige Dolomitbildung auf chemischem Wege, wozu die grossen Mengen kohlensaurer Magnesia in den Gewässern beständig verbraucht werden. So berechnet er, dass allein der Rhein, binnen 24 Stunden, dem Meere eine Quantität kohlensaurer Magnesia zuführt, die, wenn sie ganz zur Dolomitbildung verwendet würde, ein Dolomitparallelepipedum von 229 Fuss Seite und Einem Fuss Höhe geben würde.

Seit Bischof seine Untersuchungen schloss (1851), sind aber zahlreiche Analysen von Korallen und Schalen lebender

1) A. a. O., Bd. II, S. 1154.

Seethiere von Damour <sup>1)</sup>, Silliman dem Jüngern <sup>2)</sup> und Horsford <sup>3)</sup> ausgeführt worden, aus welchen hervorgeht, dass in der That die niedern Seethiere eine nur geringe Menge kohlensaurer Magnesia enthalten, welche nur in wenigen Fällen 7 pC. der Gesamtmasse überschreitet, so dass eine direkte Dolomitbildung (im engeren Sinne) durch organische Thätigkeit demnach nicht wahrscheinlich ist.

Endlich ergibt sich aus Forchhammers <sup>4)</sup> interessanten Versuchen, durch welche er die Bildung von Dolomiten durch Wechselwirkung von Salzen der Quellwasser mit den Magnesiasalzen des Seewassers erfolgreich darzuthun sich bemüht, dass, wenn eine Auflösung von kohlensaurem Kalk in kohlensaurem Wasser auf Seewasser einwirkt, schon bei gewöhnlicher Temperatur, ein Niederschlag stattfindet, welcher stets die Zusammensetzung eines dolomitischen Kalksteins hat, dessen Magnesiagehalt, mit Zunahme der Temperatur während der Aufeinanderwirkung, stets steigt, bei der Siedhitze des Wassers jedoch, 12,5 bis 13 pC. kohlensaure Magnesia nicht überschreitet, ja, bei längerer Dauer der Aufeinanderwirkung, wieder beträchtlich sinkt. Ob bei Anwendung eines stärkern Drucks, bei der Siedhitze, die Magnesiamenge weiter steige, ist noch zu entscheiden. Andererseits, enthielt der Niederschlag, welcher, bei Frostkälte, durch Einwirkung von kohlensaurer Kalklösung auf Seewasser entstand, 7,55 pC. kohlensaurer Magnesia.

1) Bull. de la société géologique de France, T. VII, p. 675. Ferner Annales de chimie et de physique, III. série, T. 32, p. 362.

2) Dessen Journal, Bd. XII, S. 171. Bd. XIV, S. 82.

3) Silliman's Amer. Journ., Bd. XIV, S. 245.

4) Forchhammer, Beiträge zur Bildungsgeschichte des Dolomits, in Erdmann's Journ. für pract. Chemie, Bd. 49, S. 61 ff. (1850.)

Indem ferner Forchhammer die gewöhnliche kohlen-saure Kalklösung mit so viel kohlen-saurem Natron versetzte, als sie vertragen konnte, ohne unklar zu werden, und diese Mischung nun mit Seewasser zusammenbrachte, erhielt er dolomitische Niederschläge mit einem zwar schwankenden, aber meist sehr bedeutenden Magnesiagehalt (13,1 bis 27,9 pC. kohlen-saurer Magnesia), der mit Erhöhung der Temperatur ebenfalls zunahm.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese auf künstlichem Wege hervorgebrachte Dolomitbildung auch in der Natur eine allgemein vorkommende sein möchte. da die genannten Bedingungen überall eintreten, indem kohlen-saurer Kalk, oft auch kohlen-saure Alkalien dem Meere in Menge von Flüssen und Quellen zugeführt werden. Auch ist auf diese Versuche Forchhammers noch insofern ein besonderes Gewicht zu legen, als uns darin auf dem Wege des Experiments gefundene Thatsachen gegeben sind; nichtsdestoweniger haben sie, von Seiten Bischof's, nicht die Berücksichtigung erfahren, welche sie mir in vollem Maasse zu verdienen scheinen.

Immerhin dürfte aber das Wie dieses Processes noch ein besonderes Studium erfordern, indem nicht in allen der vorhandenen zahlreichen Fluss- und Quellwasseranalysen ein Gehalt an kohlen-saurem Alkali angegeben ist, durch welche jene Wechselzersetzung beschleunigt wird, so wie ferner die so ungleiche und complicirte Zusammensetzung der verschiedenen Fluss- und Quellwasser es wahrscheinlich macht, dass die Erzeugung jener magnesiahaltigen Kalkniederschläge auf mehr als einem Wege von Statten gehe. Die von St. Claire Deville und Mitscherlich besprochenen Erscheinungen des Niederreissens von Körpern durch ein Fällungsmittel, zusammen mit einem dritten Körper, welcher, für sich allein, von

jenem Fällungsmittel nicht präcipitirt worden wäre, dürften auch bei jenem Prozesse eine Hauptrolle spielen.

Nach dem Vorhergehenden, sind also drei Wege denkbar, auf welchen dolomitische Gesteine gebildet werden: 1) durch mechanischen Absatz kalk- und magnesiareicher Sedimente in fließenden und stagnirenden Gewässern; 2) durch den chemischen Process, sei es vermittelst des Lebensprocesses (Stoffwechsels) niederer Seethiere, sei es durch Wechselwirkung der Salze des Seewassers mit denen der Flüsse und Quellen, und endlich 3) durch allmälige Zersetzung und Auslaugung bereits gebildeter dolomitischer Kalkschichten.

Dass die Bildung unserer obersilurischen Dolomite auch auf allen drei angegebenen Wegen vor sich gegangen sei und zum Theil noch vor sich gehe, scheint uns gewiss. Die wechselnde und oft beträchtliche Beimischung thonartiger Silikate in den Dolomit- und Kalkgesteinen unseres Systems liefert den Beweis dafür, dass die Bildung dieser Schichten nicht auf chemischem Wege allein, sondern auch und zwar hauptsächlich durch mechanischen Absatz erfolgte. Dass viele, ja die meisten der obersilurischen Felsmassen dem Lebensprocess niederer Seethiere ihr Dasein verdanken, zeigen die Schilderungen der Geologen, die uns förmliche Korallenriffe, wie zu Hoheneichen auf Oesel, oder Pühalep auf Dagö vorführen.

Dass endlich Dolomite aus unsern Kalkschichten zum Theil noch gegenwärtig in der Bildung begriffen sind, indem dolomitische Kalksteine durch kohlen-säurehaltiges Meteorwasser fortwährend ausgelaugt werden und der Dolomitisationsprocess, wie ihn Grandjean schildert, auch für unsere obersilurischen Schichten seine volle Geltung hat, dies lehrt uns deutlich das Verhältniss der Erdcarbonate in den beiden von

mir analysirten Dolomiten von Ohlo und Tuttomäggi<sup>1)</sup>. Wenn nämlich aller Kalk und alle Magnesia, im löslichen Theil dieser Gesteine, als Carbonate angesehen und auf 100 Theile ihrer Gesamtmenge berechnet werden, so ergibt sich folgende Zusammensetzung dieser Gesteine.

	Kohlens. Kalk	Kohlens. Magnesia
Gelber Dolomit von Ohlo . . . . .	56.85	43.17
Grauer Dolomit von Ohlo, aus dem Innern desselben Blocks . . . . .	60.58	39.42
Gelber Dolomit von Tuttomäggi . . . . .	53.44	46.56
Grauer Dolomit von Tuttomäggi, 1/2 Zoll von der Grenze des gelben Gesteins . . . . .	59.20	40.80
Grauer Dolomit, von einer andern Stelle aus dem Innern desselben Blocks . . . . .	55.12	44.48

Die Abnahme des Kalkcarbonats, durch Auswaschung, in den obern gelben und dessen Zunahme in den angrenzenden grauen Schichten, durch Infiltration, ist hier in Zahlen deutlich ausgesprochen. Wenngleich es paradox klingen möchte, dass der kohlensaure Kalk in grösserer Menge durch das kohlensäurehaltige Wasser ausgewaschen worden ist, als die kohlensaure Magnesia, da bekanntlich die Letztere weit leichter in kohlensäurehaltigem Wasser löslich ist, als das Kalkcarbonat<sup>2)</sup>, so ist anderseits bereits durch Forchham-

1) Die vollständige Analyse dieser beiden, so wie anderer Gesteine unserer Schichten, soll, nebst einigen weitem Untersuchungen, den Umbildungsprocess derselben betreffend, den Gegenstand einer spätern Abhandlung bilden.

2) Nach Bischof's Versuchen, löst kohlensäurehaltiges Wasser, aus einem Gemenge beider Carbonate, 28 Mal mehr kohlensaure Magnesia als kohlensauren Kalk, und, aus einem Gemenge von Kalkcarbonat und Magnesia alba, 27 Mal mehr von der Letztern als vom kohlensauren Kalk auf (s. Lehrb. Bd. I, S. 575 u. 576; ferner Bd. II, S. 1121). Destillirtes, mit Kohlensäure gesättigtes Wasser löste, in mehreren übereinstimmenden Versuchen, im Mittel 0.101 pC. Kreide und 0.1346 pC. künstlich dargestellte neutrale kohlensaure Magnesia auf (s. Lehrb., Bd. I, S. 378 u. 387). Ein verschiedener Aggregat-

mer<sup>1)</sup> und Karsten<sup>2)</sup> experimentell nachgewiesen, dass verdünnte Essigsäure aus dolomitischen Kalksteinen fast nur kohlensauren Kalk auflöst und einen Rückstand, welcher der Zusammensetzung eines reinen Dolomits mehr oder minder nahe kommt, zurücklässt. Indem nun Bischof<sup>3)</sup> diese Versuche in der Art wiederholte und vervielfältigte, dass er kohlensäurehaltiges Wasser, an Stelle verdünnter Essigsäure, auf dolomitische Kalksteine sowol, wie auf ein künstliches Gemenge von Magnesia- und Kalkcarbonat einwirken liess, gelangte er zu dem Resultat, dass kohlensäurehaltiges Wasser aus einer chemischen Verbindung beider Erden fast nur Kalkcarbonat, dagegen aus einem mechanischen Gemenge derselben weit mehr kohlensaure Magnesia, als kohlensauren Kalk aufnehme. Die Zunahme des kohlensauren Kalks in der grauen Schicht der beiden obenerwähnten Dolomite spricht daher dafür, dass der hohe Magnesiagehalt dieser Gesteine bereits in Form von Dolomit in ihnen enthalten sei, welches Gestein bekanntlich der Zersetzung durch Atmosphärien kräftiger widersteht, und dass sie daher als Gemeng von Dolomit mit dolomitischem Kalkstein anzusehen sind.

Zu jener von Grandjean und Bischof aufgestellten Ansicht der Dolomitisation tritt indess jetzt, wie mir scheint, noch ein wesentliches Moment hinzu, welches die Fortführung grosser Mengen Kalks beschleunigt; es ist dies die aus der Zersetzung des Schwefelkieses resultirende Bildung von schwefelsauren Salzen, namentlich von Gyps. Um über die Be-

zustand dieser Carbonate muss übrigens bedeutende Differenzen in ihren Löslichkeitsverhältnissen bedingen.

1) Forchhammer, a. a. O., S. 52.

2) Archiv für Mineralogie etc. Bd. XXII, S. 52.

3) Bischof, a. a. O., Bd. II, S. 1122 u. 1176.

standtheile, welche die atmosphärischen Gewässer den Dolomiten zu entziehen pflegen, die nöthigen Aufschlüsse zu erhalten, würde die Analyse der aus den Dolomitschichten dringenden Quellen offenbar am passendsten sein. In Ermangelung solchen Wassers aber, liess sich erwarten, dass schon eine Analyse dessen, was sowol reines destillirtes Wasser, als auch mit Kohlensäure gesättigtes, für sich, aus jenen Gesteinen auszuziehen vermögen, die nöthigen Aufschlüsse würde geben können. Demnach wurden 192 grm. (eine grössere Menge stand mir nicht zu Gebot) grauen Dolomits von Rootsiküll, mit einigen gelblich gewordenen Stücken untermischt, gepulvert, hierauf in der Silberschale mit kaltem und dann mit siedendem Wasser behandelt. Nach drei Tagen war das Pulver völlig erschöpft, indem einige Tropfen des Filtrats, auf dem Platinblech verdampft, keinen Rückstand mehr hinterliessen. Einzelne Körner des mit Wasser behandelten rückständigen Dolomitpulvers hatten sich äusserlich gelb gefärbt; auch war die innere Wandung der Schale von gebildetem Schwefelsilber bunt angelaufen, welche Färbung auf dem Boden der Schale allmähig in eine schwärzliche überging. Die Gesamtmenge des erhaltenen wasserklaren Auszuges betrug 1,75 Litre. Die klare Flüssigkeit der ersten dreiviertel Litre, welche für sich aufgefangen war, trübte sich nach 1 1/2 Tagen, indem sie schwach opalisirend wurde und einen sehr geringen Niederschlag, als weissen Hauch, an die Wände und auf den Boden des Glascyinders absetzte. Dieser Niederschlag löste sich grossentheils wieder auf, als der Cylinder entleert und der Inhalt des zweiten Glasgefässes hineingegossen wurde. Beide Portionen wurden in einem gemeinschaftlichen Gefäss gleichförmig gemischt und, behufs der Analyse, in zwei Theile getheilt. Die Reaction der Flüssigkeit war neutral.

I. 0,75 Litre Dolomitauszug gaben, im Wasserbade in der Platinschale concentrirt und mit Salpetersäure angesäuert (wobei schwaches Aufbrausen durch  $\text{CO}_2$ -Entwicklung):

0,1378 AgCl  
0,4897 BaO,  $\text{SO}_3$   
0,0907 2MgO,  $\text{PO}_5$  (MgO-Bestimmung)  
0,058 PtKCl<sub>3</sub>

II. Ein Litre Dolomitauszug, im Wasserbade verdampft und dann geglüht, gab 0,447 gr. feuerbeständigen Rückstands; derselbe stellte ein blendendweisses, asbestähnliches, in büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisirtes Salz (Gyps) dar, welches auf einer sehr geringen Menge einer amorphen, den Boden des Platinschälchens bedeckenden Salzkruste ruhte. Die Analyse ergab <sup>1)</sup>:

0,0015  $\text{SiO}_3$   
0,0137  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , nebst Spuren von 2MgO,  $\text{PO}_5$   
0,3173 CaO,  $\text{SO}_3$   
0,1271 MgO,  $\text{SO}_3$   
0,0305 KCl+NaCl, woraus  
0,0595 KPtCl<sub>3</sub>.

Ein Litre Dolomitauszug enthielt mithin:

0,0015 Kieselerde	}	0,0015 Kieselerde
0,0454 Chlor		0,3155 schwefelsauren Kalk
0,2241 Schwefelsäure		0,0023 kohlensuren Kalk
Spur Phosphorsäure		Spur phosphorsauren Kalk
0,0123 Eisenoxydul		0,0260 schwefelsaures Eisenoxydul
0 1312 Kalk		0,0371 schwefelsaure Magnesia
0,0432 Magnesia		0,0294 Chlormagnesium
0,0109 Kalium		0,0209 Chlorkalium
0,0087 Natrium		0,0223 Chlornatrium
Spur organ. Substanz		Spur organischer Substanz.
		0,4550

Direkt bestimmte, geglühte Menge 0,447.

1) Zur genauern Scheidung des Kalks und der Magnesia wurden, nach Abscheidung der Kieselerde und des Eisenoxyds, auf den Rath des Hrn. Prof.

1000 grm. grauen Rootsiküll-Dolomits geben also an destillirtes Wasser ab:

Kieselsäurehydrat . . .	0,0164
Schwefelsauren Kalk . .	2,8750
Kohlensauren Kalk . . .	0,0209
Phosphorsauren Kalk . .	Spur
Schwefelsaures Eisenoxydul	0,2369
Schwefelsaure Magnesia .	0,3381
Chlormagnesium . . . .	0,2679
Chlorkalium . . . . .	0,1905
Chlornatrium . . . . .	0,2032
Organische Substanz . .	Spur
	<hr/>
	4,1489

Aus vorstehenden Resultaten ist nun ersichtlich, dass durch reines Wasser vorzüglich Gyps aus den grauen Dolomiten ausgezogen wird, welcher, so wie der Eisenvitriol und das Bittersalz, aus dem zersetzten Schwefelkies der obern gelben Schichten herstammend, in die darunterliegenden grauen filtrirt ist. Bemerkenswerth ist ferner, dass das Chlor in weit grösserer Menge gefunden wurde, als die vorhandenen Alkalimetalle erfordern, so dass wir also in den Dolomiten auch Chlorverbindungen der Erden anzunehmen hätten. Vergleichen wir endlich die relativen Mengen von Kalk und Magnesia in dem Wasserauszuge, mit denen im Dolomit selbst, so zeigt es sich, dass das Wasser eine grössere Menge von Kalk aufgenommen und das Gestein dadurch relativ reicher an Magnesia geworden ist.

Schmidt, der Kalk und die Magnesia als schwefelsaure Salze bestimmt, indem die ganze Flüssigkeit mit Schwefelsäure versetzt, zur Trockne verdampft, der Rückstand abermals mit conc.  $\text{SO}_3$  befeuchtet und geglüht wurde. Durch Auslaugen mit Wasser wurde der Gyps entfernt und dessen in Lösung übergegangener Theil mit oxalsaurem Ammoniak ausgefällt. Die Trennung der Magnesia von den Alkalien geschah in der gewöhnlichen Weise, durch Barytwasser.

Verhältniss von MgO zu CaO im  
Dolomit selbst.

1 : 1,68

Verhältniss von MgO zu CaO im  
Wasserauszuge.

1 : 3

Das Ueberwiegen der löslichen Erdsalze in dem Wasserauszuge, über die der Alkalien, erinnert an die ganz entsprechende Thatsache in dem Wasser der Wicken, und es möchte jene Anhäufung löslicher Erdsalze in dem Wickenwasser lediglich in einem Gehalt der dolomitischen Gesteine des Landes an solchen ihre Ursache haben. Auch ist klar, dass dieser beständige Zufluss löslicher Kalk- und Magnesiasalze im Wasser der Wicken- und Strandbuchten wiederum eine beständige Bildung dolomitischer Niederschläge auf chemischem Wege zur Folge haben muss.

Das Vorherrschen des Gypses in dem Wasserauszuge des Rootsiküll-Dolomits widerspricht indessen einer von Haidinger und Suckow herrührenden Ansicht, auf welche man in geologisch-chemischen Schriften häufig sich zu berufen pflegt. Indem Gyps und Bittersalz, die in den obern gelbwerdenden Schichten gebildet werden, durch das Gestein filtriren, kommen sie auf ihrem Wege mit unzähligen Massendifferentialen kohlensauren Kalks und kohlensaurer Magnesia, oder, richtiger, kohlensauren Kalks und Dolomits in Berührung. Nach Haidinger's <sup>1)</sup> und Suckow's <sup>2)</sup> Versuchen, setzt sich aber eine Gypslösung, durch kohlensaure Magnesia oder durch Dolomit filtrirt, vollständig in kohlensauren Kalk und Bittersalz um. Man sollte daher erwarten, dass, in Folge der Verwitterung des Schwefelkieses, vorzüglich schwefelsaure Magnesia gebildet würde, welche von den Gewässern

1) Poggendorfs Annalen, Bd. 74, S. 491.

2) Die Verwitterung im Mineralreiche, von Dr. G. Suckow. Leipzig, 1848. S. 88.



fortgeführt wird, was keineswegs mit den Resultaten der Analyse obigen Dolomitauszugs übereinstimmt. Indem ich die Versuche Haidinger's und Suckow's, aus Mangel an neutraler kohlensaurer Magnesia, mit Magnesia alba und einer aus chemisch reinem Material dargestellten Gypslösung wiederholte, fand ich dieselben zwar völlig bestätigt; es stellte sich aber auch dabei heraus, dass sie keine geologische Beweiskraft haben. Nach längerem Digeriren der Gypslösung mit überschüssiger Magnesia alba, bringt Ammoniakoxalat in der Flüssigkeit keine Trübung mehr hervor. Die Magnesia alba war frei von Chlor, Schwefelsäure, Kalk und Kali, enthielt aber eine Spur kohlensauren Natrons. Als sie mit Wasser mehrmals ausgekocht und so vom Natroncarbonat befreit worden war, gab sie mit Gypslösung eine ebenso vollständige Zersetzung. Auch feingepulverter Dolomit von Rootsiküll zersetzte die Gypslösung nach einiger Zeit theilweis, indem oxalsaures Ammoniak in einer Probe von Flüssigkeit zwar eine Fällung bewirkte, welche jedoch bei Weitem nicht so stark war, wie in der reinen Gypslösung; auch bedurfte es zu dieser Zersetzung einer weit längern Zeit. Prof. Schmidt, der denselben Versuch mit feingeriebenem, chemisch reinem Magnesit, von Salem in Ostindien, und Gypslösung anstellte, beobachtete dagegen nicht die geringste Einwirkung, indem die Flüssigkeit mit Ammoniakoxalat, auch nach längerer Zeit, stets denselben Niederschlag, wie die reine Gypslösung gab. Es ist mithin wahrscheinlich, dass Haidinger und Suckow, bei ihren Versuchen, sich der Magnesia alba bedienten, welche, im Fall sie alkalifrei war, durch das in ihr stets vorhandene Magnesiahydrat <sup>1)</sup>, eine Fällung des Kalks

1) Die Bildung des Magnesiahydrats bei der Darstellung der Magnesia alba beruht, nach Heintz, Rose, auf der Thatsache, dass, beim Erhitzen der

bewirkt hatte <sup>1)</sup>. Ebenso möchte sich die theilweise Zersetzung der Gypslösung durch das Dolomitpulver aus dem steten Vorhandensein geringer Mengen kohlensaurer Alkalien in diesen Gesteinen erklären <sup>2)</sup>.

Ein grosser Theil des mit Wasser ausgezogenen Dolomitpulvers wurde in einer geräumigen Woulff'schen Flasche in destillirtem Wasser suspendirt, welches, durch öfteres Durchleiten gewaschener Kohlensäure, mit diesem Gase stets gesättigt blieb. Nach dreiwöchentlicher Digestion, unter häufigem Umrühren, wurde die Flüssigkeit filtrirt und untersucht. Sie reagirte schwach sauer, verlor beim Erhitzen, oder bei längerem Stehen an der Luft, die halbgebundene Kohlensäure, unter Abscheidung mikroskopischer Rhomboeder und reagirte nun stark alkalisch.  $\frac{1}{2}$  Litre, für sich eingedampft und qualitativ geprüft, ergab kohlensauren Kalk und kohlensaure Magnesia als Hauptbestandtheile, ausserdem noch organische Substanz, Kieselerde, Eisenoxydul, Spuren von Schwefelsäure und Phosphorsäure.

wässrigen Lösungen der kohlensauren Erden und Alkalien, ein Theil der Kohlensäure durch das Wasser ausgetrieben wird (s. Poggendorff's Annalen, Bd. 86, S. 99 u. 279).

1) Hiernach ist auch die in der vorhergehenden Abhandlung, S. 115, ausgesprochene Meinung, welche, zur Erklärung eines anomalen Verhältnisses in einer von Hassbagen's Schlammanalysen, auf jene von Haidinger und Suckow gefundenen Thatsachen sich stützt, zu berichtigen.

2) Schramm (Erdmann's Journ. f. pract. Chemie, Bd. 67, S. 440) und Faist (ebendasselbst, S. 446) bewiesen das allgemeine Vorkommen kohlensaurer Alkalien in den Kalksteinen und Dolomiten Württembergs. Dass solche auch in unsern obersilurischen nicht fehlen, ist bereits früher S. 141 dargethan. Der Umstand, dass die Menge der Alkalien, wenn solche in der salzsauren Lösung eines Dolomits bestimmt werden, grösser ist, als wenn sie in dem wässrigen Auszuge des Gesteins ermittelt sind, spricht dafür, dass ein grosser Theil jener Alkalien in einer Verbindungsweise sich vorfindet, wodurch sie im Wasser unlöslich werden. Auch das Mineralreich bietet im *Davyn* und *Cancrin* solche Doppelverbindungen von Erdcarbonaten mit Alkalisilikaten dar, welche dem Wasser nicht, wol aber einer Säure alles Alkali abgeben.

2 Litre der klaren Flüssigkeit, zur Trockne eingedampft, hinterliessen eine blendendweisse, körnige Substanz, meist aus rhomboedrischen, zu Körnern aggregirten Krystallindividuen bestehend, die sich unter Brausen in Salzsäure löste. Um bei der Kalk- und Magnesiabestimmung sicherer zu gehen, wurde die Flüssigkeit, nach Abscheidung der Kieselerde, nebst der organischen Substanz und des Eisens, in zwei Theile, A und B, getheilt.

Die ganze Flüssigkeit gab 0,0044 Kieselerde,  
0,0008 organische Substanz.  
0,0049 Eisenoxyd + Spuren phosphorsäuren Kalks.

A. 16,382 grm. der ClH-Lösung gaben: 0,0104 BaO, SO<sub>3</sub>,  
0,3241 CaO, SO<sub>3</sub>,  
0,2139 2MgO, PO<sub>3</sub>.

B. 15,917 grm. der ClH-Lösung gaben: 0,3170 CaO, SO<sub>3</sub>,  
0,2190 MgO, SO<sub>3</sub>.

2 Litre mit CO<sub>2</sub> gesättigten Wassers hatten mithin aufgenommen:

für 10 Litre berechnet:

0,0044 Kieselerde	}	(	Kieselsäurehydrat .	0,0052	..	0,0262
0,0008 organ. Substanz			Kohlensäuren Kalk	0,4626	..	2,3133
0,0040 Eisenoxydul			Schwefelsäuren Kalk	0,0119	..	0,0595
0,0070 Schwefelsäure			Phosphors. Kalk . .	Spur	..	Spur
0,2640 Kalk			Kohlens. Magnesia	0,3037	..	1,5185
0,1494 Magnesia			Kohlens. Eisenoxydul	0,0057	..	0,0287
Spur Phosphorsäure			Organ. Substanz	0,0008	..	0,0040
Summe			0,7900	..	3,9502	

Das Verhältniss der Magnesia zur gesammten Kalkmenge ist, nach der vorstehenden Analyse, gleich 1 : 1,76, also dem ursprünglichen Dolomit selbst (1 : 1,68) sehr nahe kommend. Deutlicher zeigt sich dies bei Vergleichung der relativen Mengen beider Carbonate in dem angewendeten Gestein selbst und in dem Auszuge durch kohlensaures Wasser, zu welchem Zweck die Hauptbestandtheile in dem mit destillirtem

Wasser ausgezogenen Dolomit quantitativ bestimmt wurden. Das Verhältniss der Erdcarbonate zu einander war dem im ursprünglichen Dolomit von Schrenk gefundenen fast gleich <sup>1)</sup>.

#### Dolomit von Rootsiküll.

	Ursprünglich, nach Schrenk <sup>2)</sup> .	Mit Wasser ausgezogen.	Im Auszuge durch CO <sub>2</sub> -hal- tiges Wasser.
CaO, CO <sub>2</sub>	58,92	59,54	60,09
MgO, CO <sub>2</sub>	41,08	40,46	39,91

Diese Zahlen beweisen, dass eine verhältnissmässig nur ganz unbedeutende, relativ grössere Menge von Kalkcarbonat ausgezogen wurde, als ursprünglich in dem Gestein vorhanden war, dass daher die Dolomitisation des dichten mergeligen Gesteins von Rootsiküll fast als vollendet anzusehen ist und der Dolomit als solcher von dem kohlensäurehaltigen Wasser aufgenommen wurde. Hiermit ist auch die sehr geringe Menge der gelösten festen Substanz, der grossen Schwerlöslichkeit des Dolomits entsprechend, in gutem Einklange. Jene beträgt im Ganzen nur 0,039 pC., während kohlensäurehaltiges Wasser, unter einfachem Atmosphärendruck, 0,1 pC. kohlensäuren Kalk (Kreide) zu lösen im Stande ist. Bischof's Vermuthung <sup>3)</sup>, nach welcher die Fortführung des Kalkcarbonats nach völliger Dolomitisirung ihr Ende erreiche und die Auswaschung des Dolomits als solchen beginne, wird durch das Vorstehende vollkommen bestätigt, und es ist mit Sicher-

1) 0,9202 des bereits mit Wasser ausgezogenen, bei 110° getrockneten Dolomitpulvers von Rootsiküll ergaben, mit Salzsäure in der Wärme behandelt:

0,2285 unlöslichen Rückstand	}	(	24,831 unlöslichen Rückstand
0,01689 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			1,835 Eisenoxyd
0,54544 CaO, SO <sub>3</sub>			43,584 kohlensäuren Kalk
0,36344 2MgO, PO <sub>3</sub>			29,621 kohlensaure Magnesia

99,871

2) Schrenk, a. a. O., S. 16.

3) Bischof, Lehrb. Bd. II, S. 1178.

heit anzunehmen, dass Drusenräume in dem Dolomit von Rootsiküll, wenn solche sich vorfänden, mit Bitterspathkrystallen ausgekleidet sein werden.

Das häufige Vorkommen von Kalkspath, mit welchem die Drusenräume und Spalten der obersilurischen dolomitischen Kalksteine ausgefüllt zu sein pflegen, beweist gleichfalls die beständige Fortführung des Kalkcarbonats. In einer von Dr. Schrenk zur Analyse mir mitgetheilten Kalkspathdruse aus dem grauen, dichten Dolomit vom Mustel-Pank, auf Oesel, deren Vorkommen von ihm genauer beschrieben worden ist <sup>1)</sup>, bestanden die rhomboedrischen, fast einen halben Zoll langen Krystalle, so wie die ihnen aufsitzenden kleinern, im Durchmesser zwei Linien nicht übersteigenden, von scalenoedrischer Bildung, aus reinem kohlensauren Kalk, ohne eine Spur von Magnesia. Die Krystalle der ältern, rhomboedrischen Bildung enthielten eine Spur kohlensauren Eisenoxyduls. Kalkspath, welcher in derben, bis anderthalb Zoll dicken Massen die Wände eines grossen Drusenraumes in demselben Gestein auskleidete und aus welchem, durch Zerschlagen, Rhomboeder sich erhalten liessen, die dem isländischen Doppelspath an Farblosigkeit und Durchsichtigkeit fast gleichkamen, war gleichfalls frei von Magnesia. Ein Stück aus einer andern Druse liess Spuren derselben entdecken. Das Muttergestein dieser Kalkspathdrusen, ein dunkelblaugrauer, dichter Dolomit, enthielt, in einer Distanz von  $\frac{3}{4}$  Zoll von den Ansatzflächen jenes Kalkspaths, 28,017 pC. kohlensaurer Magnesia. Ferner enthielt ein vollständig ausgebildeter Kalkspathkrystall vom Mustel-Pank, von mehr als zwei Zoll im Durchmesser, in seiner basischen Fläche untersucht, Spuren

von Eisenoxydul und eine geringe, quantitativ nicht weiter bestimmte Menge von Magnesia, während er an der Spitze völlig frei davon war, was auf eine beginnende Verdrängungspseudomorphose hinzuweisen scheint. In allen untersuchten Kalkspäthen liess sich keine Spur von Schwefelsäure nachweisen; Phosphorsäure dagegen fand sich in starken Spuren, besonders bei den grossen Krystallen in der Nähe ihrer Ansatzflächen <sup>1)</sup>.

Combiniren wir das im Vorhergehenden über die Einwirkung der Atmosphärien auf die Dolomite Gesagte, so folgt, dass zunächst die aus der Zersetzung des Schwefelkieses resultirenden Salze, hauptsächlich in Form von Gyps, aus diesen Gesteinen ausgewaschen werden und darnach die Dolomitisation durch Wegführung des Kalkcarbonats weiter fortschreite, worauf, nach deren Beendigung, die Fortführung des Dolomits selbst beginnt. Diese Behauptung betrifft jedoch zunächst offenbar nur die der Luft ausgesetzten Schichten und zwar auch hier nur die oberflächlich liegenden Schichten und Blöcke, keineswegs aber die ganzen Schichtencomplexe. In den vom Meere bedeckten Schichten, fehlen die Bedingungen zur Oxydation des Schwefelkieses und die Gesteine dürften sich hier überhaupt in einem Zustande der Indifferenz befinden, da eine fortdauernde Auslaugung von Seiten des Seewassers, ohne eine Störung des hydrostatischen Gleichgewichts, nicht gedacht werden kann. Auch darf ferner natürlicherweise nicht erwartet werden, dass überall in den obersilurischen Schichten die Abnahme des kohlensauren Kalks von oben nach unten zu gleichmässig stattfinde. Einige Betrachtungen werden genügen, um zu zeigen, wie eine grosse

1) Vergl. Schrenk, a. a. O., S. 35.

1) Zu jeder Prüfung waren stets zwei bis drei grm. des Gesteins in Anwendung genommen.

Verschiedenheit hinsichtlich der Zusammensetzung der an einem und demselben Orte anstehenden Dolomitschichten stattfinden könne. Zunächst haben die in aufeinanderfolgenden Perioden durch Uebereinanderlagerung gebildeten Schichten ursprünglich, je nach der Art ihrer Bildung, schon einen verschiedenen Magnesiagehalt gehabt. Der verschiedene Grad der Porosität derselben, hauptsächlich von den mechanischen Beimengungen (Sand, Thon) abhängig, bedingt eine Ungleichheit in der Fähigkeit von den Atmosphärenteilchen durchdrungen, damit aber ihrer löslichen Bestandtheile beraubt zu werden. Ferner können lokale Umwandlungsprocesse unzählige Verschiedenheiten in der Composition der Gesteine einer und derselben Schichtenfolge verursachen; so z. B. wird der kohlensaure Kalk unter muldenförmigen Vertiefungen leichter ausgewaschen als aus Sätteln <sup>1)</sup>; es kann daher eine und dieselbe Schicht an einer Stelle (unter der Mulde) Dolomit sein, während sie an einer andern (unter dem Sattel) mehr kalkig ist. Es werden ferner die zahlreichen Klüfte des Gesteins durch hineingeschwemmte Trümmer ausgefüllt, die ihrerseits, durch den Absatz von kohlensaurem Kalk aus den durchfiltrirten Gewässern, mit einander verkittet werden. Endlich möchten die Korallenbänke unserer Formation, der Voraussetzung nach, weniger dolomitisirt erscheinen, als die andern, durch Niederschlag oder mechanischen Absatz entstandenen Schichten, da, nach Bischof's Versuchen <sup>2)</sup>, die thierische Materie das Kalkcarbonat vor der Auflösung schützt u. s. w. Ueber derlei Vorkommnisse lässt sich nur durch Autopsie an Ort und Stelle selbst ein Urtheil bilden und die durchs Experiment gefundenen Thatsachen werden in ihrer Wahrheit dadurch keineswegs beeinträchtigt.

1) Vergl. auch G. Bischof, a. a. O., Bd. II, S. 1168.

2) A. a. O., Bd. II, S. 1136.

Endlich dürften noch die scheinbar so chaotisch wechselnden Mengen der andern Gruppe der Dolomitbestandtheile, nämlich der unlöslichen Silikate (Thon + Schwefelkies), jedoch gleichfalls nur für oberflächlich gelegene Schichten und Blöcke, ihre gesetzmässige Erklärung finden. Nach allem Vorhergegangenen, ist schon mit grösster Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass in den Schichten, wo die Einwirkung der atmosphärischen Gewässer bereits stattgefunden hat, also in den gelben, die Menge der unlöslichen Silikate weit grösser sein müsse, als in den darunterliegenden und angrenzenden grauen; denn einestheils sind dieselben durch den Vorgang der Cämentation vermehrt worden, so wie andernteils ihre Menge sich in dem Maasse relativ vermehren muss, als die löslichen Theile, der Kalk und die Magnesia, ausgewaschen werden. Solches zeigt sich auch in der That in den einzigen bis jetzt in verschiedenen Schichten untersuchten obersilurischen Dolomiten.

#### Unlösliche Silikate in 100 Theilen Dolomit.

	I.	II.
	(Schrenk)	(Eigene Best.)
Gelbl. dolomit. Kalkstein von Linden	9,78	
Grauer dolomit. Kalkstein von Linden, aus demselben Block . . . . .	7,58	
Gelbl. Dolomit von Tuttomaggi . . . . .	14,61	15,58
Derselbe Dolomit, graue Schicht, $\frac{1}{4}$ Zoll von der gelben entfernt . . . . .		14,88
Derselbe Dolomit, graue Schicht, aus dem Innern des Blocks . . . . .	12,81	12,81
Gelber Dolomit von Ohlo . . . . .		18,98
Grauer Dolomit aus dem Innern des selben Blocks . . . . .		13,43

Diese gesetzmässige Abnahme der Silikate gilt natürlicherweise nur von den in denselben Gesteinen oder denselben Blöcken und Handstücken aneinandergrenzenden gelben und grauen Gesteinlagen, nicht aber von den gelben und grauen dolomitischen Gesteinen überhaupt. Denn betrachten wir in dieser Hinsicht die sämmtlichen bis jetzt angestellten Analysen dolomitischer Gesteine, so finden wir nirgends Beziehungen zwischen der Farbe und dem Gehalt an unlöslichen Bestandtheilen; die letztern sind in den gelben, wie in den grauen, gleich mannigfaltig wechselnd, was auch aus den von Dr. Schrenk mitgetheilten Analysen der obersilurischen Gesteine hervorgeht.

Jener bunte Wechsel in der Quantität der in den obersilurischen Gesteinen enthaltenen Silikate, welcher dem ähnlichen Verhalten der Sandmengen im Schlamme an verschiedenen Stellen der Küste so ganz analog ist, scheint auch auf eine gleiche Ursache der Herkunft dieser Silikate hinzuweisen. Sie mögen zur Zeit der Dolomitbildung dieselbe Rolle gespielt und, wie noch heutzutage, durch Stürme, Brechwoogen und Oertlichkeit bedingt, den zur silurischen Zeit erfolgenden Sedimenten im Meerwasser, als Meeressand, in sehr ungleichen Quantitäten beigemischt worden sein.

Die beständig vor sich gehende Auswaschung des kohlensauren Kalkes aus den dolomitischen Gesteinen, so wie überhaupt der sie treffende Angriff der Atmosphärien muss ferner, ausser der bereits besprochenen „Verbleichung und Entfärbung“ der Gesteinmassen, noch einen wesentlich andern Einfluss auf die äussere Beschaffenheit und das Ansehen dieser Gesteine ausüben. Die von Dr. Schrenk <sup>1)</sup> geschild-

derte, poröse und cavernöse Beschaffenheit vieler oberflächlichen, grosse Landstrecken Oesels, Moons und Westehstlands einnehmenden Dolomitmassen, so wie das rauhe, zerfressene Ansehen vieler dieser „söhlig ausgebreiteten Platten und niedrigen Klippen“ und die grosse Härte derselben werden lediglich von jenen Ursachen bedingt sein. Auch ist das Zerstörtwerden der Petrefakten, das Verschwinden der kalkigen Schalen der organischen Reste, die Blosslegung der Steinkerne, hiermit im Zusammenhang. Es dürfte überhaupt von Interesse sein die chemischen Verhältnisse der Petrefakten in den dolomitischen Gesteinen näher zu verfolgen.

Es ist klar, dass durch die allmälige Auslaugung des kohlensauren Kalkes, welche durch die ewig wirksame Feuchtigkeit und niedere Temperatur der von häufigen Thonlagern durchzogenen Gesteine ausserordentlich begünstigt wird, grosse Massen Kalkes wieder ins Meer gelangen müssen, um dort theils mit den Magnesiasalzen abermals Niederschläge zu bilden, theils aber von den thierischen Organismen zur Bildung ihrer Kalkschalen verwendet zu werden; es folgt ferner daraus, dass die aus den silurischen Schichten hervordringenden Quellen vorwiegend Kalksalze enthalten müssen, was durch Analysen dieser Quellen indessen noch zu rechtfertigen wäre.

Diese massenhafte Entfernung der Kalksalze, so wie das daraus gefolgerte Vorwiegen derselben in der Zusammensetzung der Quellwasser dieser Schichten, kann endlich nicht ohne bedeutenden Einfluss bleiben auch auf die Zusammensetzung des Meerwassers, zum Wenigsten in der Nähe der Küsten. Es muss auch hier, unter den Salzen des die silurischen Küsten bespülenden Seewassers, der Kalk eine vorwiegende Stelle einnehmen.

1) a. a. O., S. 29.

Aus den Analysen meines Vaters <sup>1)</sup> ergibt sich die Menge des schwefelsauren Kalks in dem bei 100° C. trockenem Salzurückstande des Seewassers von Catharinenthal, bei Reval, zu 9,89 pC. und in dem des Hapsaler Seewassers zu 9,76 pC., was verhältnissmässig sehr bedeutende Quantitäten sind, da von allen mir zu Gesichte gekommenen Seewasseranalysen keine einzige, in Bezug auf die sämmtliche als Gyps berechnete Kalkmenge, diese Zahlen erreicht. Aus der von Mulder <sup>2)</sup> mitgetheilten Tabelle über mehr als 15 von ihm nach einer Norm berechneten, von den verschiedensten Chemikern ausgeführter Analysen vom Wasser der Nordsee und des atlantischen Oceans folgt, dass, wenn wir eine dieser Analysen (von Riegel <sup>3)</sup>) ausnehmen, die Menge des schwefelsauren Kalks zwischen 1,6 bis 5,8 pC. der wasserfreien Salze ausmacht. Das Mittel aus sämmtlichen aufgeführten Analysen (Riegel's mit inbegriffen), das Aequivalent des in ihnen vorhandenen kohlensauren Kalks als Gyps mit hinzugezählt, beträgt 4,26 pC.

Jener grosse Gypsgehalt im Hapsaler und Catharinenthaler Seewasser macht deshalb erneuerte Bestimmungen wünschenswerth. Die Angaben meines Vaters werden indessen durch die Bestimmungen des Hrn. Prof. Schmidt insofern bestätigt, als, nach diesen, in den wasserfreien Salzen des Seewassers bei Chudleigh (Nordostküste Ehstlands) 6,07 pC.

1) Das Seebad bei Pernau an der Ostsee, von Dr. Fr. Goebel. Dorpat und Leipzig, 1845.

2) Scheikundige Onderzoekingen, VI. Deel, Iste Stuck, und daraus im Auszuge in Erdmann's Journ. Bd. 55, S. 502.

3) Dieselbe betrifft das Seewasser bei Havre de Grâce und gibt den Gypsgehalt zu 7,6 pC. der Salze an. Figuier und Mialhe, welche dasselbe Wasser bei Havre analysirten, fanden nur 3,7 pC. der Salze an Gyps. (Journ. de pharmacie, 3me Série, T. XIII, p. 408.)

Gyps vorhanden sind, was gleichfalls den Kalkgehalt der andern Meere weit hinter sich lässt. Die jedoch immerhin noch bedeutende Differenz von den Angaben meines Vaters findet mit vieler Wahrscheinlichkeit ihre Erklärung darin, dass die Ostsee bei Hapsal und Reval tief ins Land eindringende, seichte Buchten bildet, deren Wasser nur mit Langsamkeit der hohen See sich beimischt und die, auf weite Strecken hin, keine Flüsse von Bedeutung aufnehmen, während bei Chudleigh eine gerade, offenliegende Küste, mit steilem Felsenufer, die Vermischung der vom Lande kommenden Gewässer ausserordentlich begünstigt, und der verdünnende Einfluss der etwa 25 Werst von Chudleigh ins Meer stürzenden, meist Gewässer der devonischen Formation führenden Narowa ein wesentliches Moment für den geringern Salzgehalt im Allgemeinen, wie im Einzelnen, abgeben muss.

John Davy fand, auf seiner Reise von Barbados nach England, im November 1848, aus seinen eigens zu diesem Zweck angestellten Versuchen, dass das Seewasser in der Nähe von Kalksteinküsten stets reicher an Kalk ist, als an solchen Küsten, die keinen anstehenden Kalkstein zeigen, so wie ferner, dass es in der Nachbarschaft des Landes überhaupt einen grössern Kalkgehalt führt, als auf hoher See, da hier nur schwefelsaurer Kalk, dort aber überdies stets durch freie Kohlensäure in Auflösung erhaltener kohlensaurer Kalk gefunden wurde <sup>1)</sup>. Alle diese Verhältnisse haben sicherlich

1) Philos. Magaz. Bd. XXXV. S. 232, im Auszuge Phann. Centralbl. 1849, S. 826. — Hiernach sind in 100 Theilen Wasser:

Carlisle Bay . . . . .	0.113 Gyps (Kalkküste).
29° 19' N. Br. und 50° 45' L. . .	0.02 — (hohe See).
Eine Meile von Fayal . . . .	0.09 — (vulkanisches Terrain).
15 Meilen von Portland Head .	0.04 —

auch für die Ostsee ihre Geltung, wie dies schon die grossen Kalkmengen im Seewasser der eestländischen Küste beweisen, und es wird der Kalkgehalt des Seewassers an den Küsten Liv- und Kurlands, so wie auf hoher See, von den Ufern entfernt, voraussichtlich ein weit geringerer sein.

Ausser dem Kalk, werden, wie sich dies bei der Analyse des wässerigen Dolomitauszuges zeigt, dem Meere noch die aus der Zersetzung der Schwefelkiese resultirenden leichtlöslichen Salze in grossen Mengen zugeführt. Diese üben, hauptsächlich in Form von Gyps, gleichfalls ihren Einfluss auf die Zusammensetzung der Oeselschen Quellwasser aus. Betrachten wir die ungefähre Menge der auf diesem Wege gebildeten Schwefelsäure, so stellt sich solche keineswegs als gering heraus und sie dürfte mit eine Hauptursache des verhältnissmässig grossen Schwefelsäuregehalts im Seewasser der silurischen Küsten sowol, wie auch im Wasser der Wicken und seichten Strandbuchten Oesels abgeben <sup>1)</sup>. Nehmen wir in den unzersetzten grauen Dolomiten und Kalksteinen nur 0,5 pC. feinzertheilten Eisenkieses an und setzen wir das spec. Gewicht dieser Gesteine durchschnittlich = 2,77, so wiegt ein Cubikfuss Dolomit 182,82 Pfd.; derselbe enthält 0,914 Pfd. Schwefelkies, durch dessen vollständige Zersetzung 1,218 Pfd.

---

Gypsgehalt der Ostsee, in 100 Theilen Wasser:

Catharinenthal, bei Reval,	0,062
Hapsal . . . . .	0,062
Chudleigh . . . . .	0,024 (Schmidt)
Pernau . . . . .	0,070

Ueber den Gypsgehalt der andern Meere siehe die bereits erwähnte Tabelle von Mulder.

Da nun der Salzgehalt des Atlantischen und Stillen Oceans 3,26 bis 3,84 pC., der des Seewassers unserer silurischen Küsten aber nur 0,4 bis 0,6 pC. beträgt, so dürfte mithin die Ostsee, in der Nähe der silurischen Gebiete wenigstens, unter allen bis jetzt untersuchten, das relativ kalkreichste Meer der Erde sein.

1) S. die vorhergehende Abhandlung, S. 87.

wasserfreie Schwefelsäure geliefert werden. Nehmen wir an, dass die mittlere jährliche Regenmenge in unseren Provinzen 3 Fuss betrage, und dass diese niederfallenden Meteorwasser durchschnittlich eine zolldicke Schicht der Dolomite durchdringen und auslaugen, wobei sämtliches Schwefeleisen in dieser Schicht vollständig oxydirt wird, so würden jene 3 Cubikfuss (198 Pfd.) Wasser aus einem Quadratfuss Dolomitgestein von Zolldicke 0,1015 Pfd. Schwefelsäure entfernen und das Wasser müsste, auf 10,000 Theile, 5,125 Theile Schwefelsäure enthalten. Diese Grösse übertrifft sogar den durchschnittlichen Schwefelsäuregehalt des Seewassers bedeutend. Nehmen wir aber auch nur an, dass der Schwefelkies in den Dolomiten bis zu einer Tiefe von einem halben Zoll völlig oxydirt wird, so ist die daraus resultirende Schwefelsäurequantität des Wassers immer noch um ein Vielfaches bedeutender, als sie in dem gewöhnlichen Quell- und Flusswasser enthalten zu sein pflegt, wie sich dies sogleich bei Betrachtung der Schwefelsäuremenge in zahlreichen Fluss- und Quellwasseranalysen ergibt <sup>1)</sup>.

Die vorstehende Berechnung soll nur dazu dienen, um auf eine der Ursachen hinzuweisen, die den Schwefelsäurereichthum in dem Seewasser unserer flachen Küsten mit Wahrscheinlichkeit bedingen. Zu bemerken wäre noch dabei, dass die zu Grunde gelegte Menge des amorphen Schwefelkieses eine verhältnissmässig geringe ist, und die stellweis grossen Mengen in Krystallen und krystallinischen Knollen vorkommender Eisenkiese, so wie endlich der Umstand, dass ein, wenn auch sehr geringer Theil der so gebildeten Schwefelsäure gar nicht ins Meer gelangt, indem er, auf dem

---

1) S. die Fluss- und Quellwasseranalysen in Liebig's Jahresberichten.

Land in den Kreislauf des organischen Lebens gezogen wird, ganz unberücksichtigt blieben.

In allen diesen die Dolomite betreffenden Thatsachen und Prozessen finden wir nun einen deutlichen Zusammenhang mit mehreren der im ersten Theile dieser Abhandlung entwickelten, nothwendigen Bedingungen zur Bildung unseres obersilurischen Seeschlammes an den Küsten und in den Wicken Oesels und des ihm benachbarten Littorales.

Es ist bereits mehrmals der Analogieen gedacht worden, welche eine Beziehung zwischen den obersilurischen dolomitischen Gesteinen und dem Schlamm, eine zuerst von Dr. Schrenk hervorgehobene Abhängigkeit der Schlammbestandtheile von den Dolomitbestandtheilen beweisen. Ohne uns deshalb weit in das vage Gebiet geologischer Hypothesen zu begeben, kann man sich dennoch des nahe liegenden Gedankens nicht entschlagen, dass dem Absatz der die obersilurischen Dolomite bildenden Gemengtheile in dem silurischen Urmeere gleiche Ursachen und Erscheinungen zu Grunde lagen, welche noch heute im Kleinen die Anhäufung von Schlamm und Detritusmassen auf dem Grunde und an den Küsten unserer Ostsee bewirken.

Es mag uns völlig gleichgültig sein, zu wissen, ob die Dolomitbestandtheile ursprünglich direkt durch die Auslaugung und Zerstörung krystallinischer Gebirgsmassen, kalk- und magnesiareicher Hornblendes, Augite und Labradore, oder aus der Zerstörung älterer sedimentärer Gebilde derselben Art, oder aber, was am Wahrscheinlichsten ist, von beiden genannten, stets gleichzeitig wirksamen Ursachen zugleich hervorgingen.

Der so ungleiche Gehalt der dolomitischen Gesteine an Silikaten, welche, den einstigen Meeressand repräsentirend, in deren Bestand häufig zu einer solchen Menge anwachsen, dass dadurch das Gestein, einen mergeligen Charakter gewinnend, oft in förmliche Mergellager übergeht<sup>1)</sup>, weist schon darauf hin, dass der Boden des einstigen Urmeeres, auf dem sich diese dolomitischen Niederschläge bildeten, den wechselvollsten Strömungen, die innerhalb langer Zeitperioden in der Richtung sich gleichblieben, unterlag, so dass, aus einer genauen Kenntniss des vergleichenden Gehalts an unlöslichen Silikaten in den unzersetzten dolomitischen Schichten von gleichzeitiger Entstehung, die ungefähre Configuration der damaligen Inselküsten und die Richtung der zur obersilurischen Zeit in jenen Gegenden herrschenden Winde, mit einiger Wahrscheinlichkeit sich construiren lassen würde.


Der damalige Process der Niederschlagung dolomitischer Kalksteine (Forchhammer) musste durch die höhere Temperatur des Meeres und vielleicht auch durch den zur Zeit stattfindenden Luftdruck in hohem Grade begünstigt werden.

Die zu jener Zeit im Schlamm des silurischen Seebeckens in gleicher Weise, wie heute, stattfindende Schwefelkiesbildung wurde durch die Verwesung jetzt verschwundener, urweltlicher Meerespflanzen, so wie einer reichen und grossartigen Mannigfaltigkeit paläozoischer Gebilde, Crustaceen und Mollusken, beschleunigt. Neben und zwischen den entstehenden Korallenbänken, durfte jener dolomitische Schlamm in unsern von direkter plutonischer Einwirkung seit dessen Entstehung stets verschont gebliebenen Gegenden sich ruhig ablagern und, im Laufe der geologischen Perioden, einer durch

1) Schrenk. a. a. O., S. 46.



Austrocknung, Krystallisation und Metamorphose allmählig erfolgenden Erhärtung zu festem Gestein entgegengehen, ohne auch in der Folge durch gewaltsame, aus dem Erdinnern wirkende Kräfte in seiner horizontalen Lagerung gestört worden zu sein, in ähnlicher Weise, wie die noch jetzt erzeugten, mit Diluvialmassen gemengten Absätze, durch allmähliges Austrocknen und Erhärten, in dem äonendauernden Kreislauf der Zerstörung und Neubildung alles Materiellen begriffen sind.



## Thesen.

1. Nur auf chemischer und physikalischer Grundlage ist eine wissenschaftliche Geologie denkbar.
  2. Keine der bisherigen Dolomittheorien erklärt das häufige Zusammenvorkommen von Dolomit, Gyps und Steinsalz.
  3. Schwefelkies ist auf nassem Wege entstanden.
  4. Der Wasserstoff ist als Grundlage des Aequivalentensystems dem Sauerstoff vorzuziehen.
  5. Das Mariotte'sche Gesetz ist unrichtig.
  6. Die Absorption der Gasarten vom Wasser ist ein Act chemischer Verwandtschaft.
- 